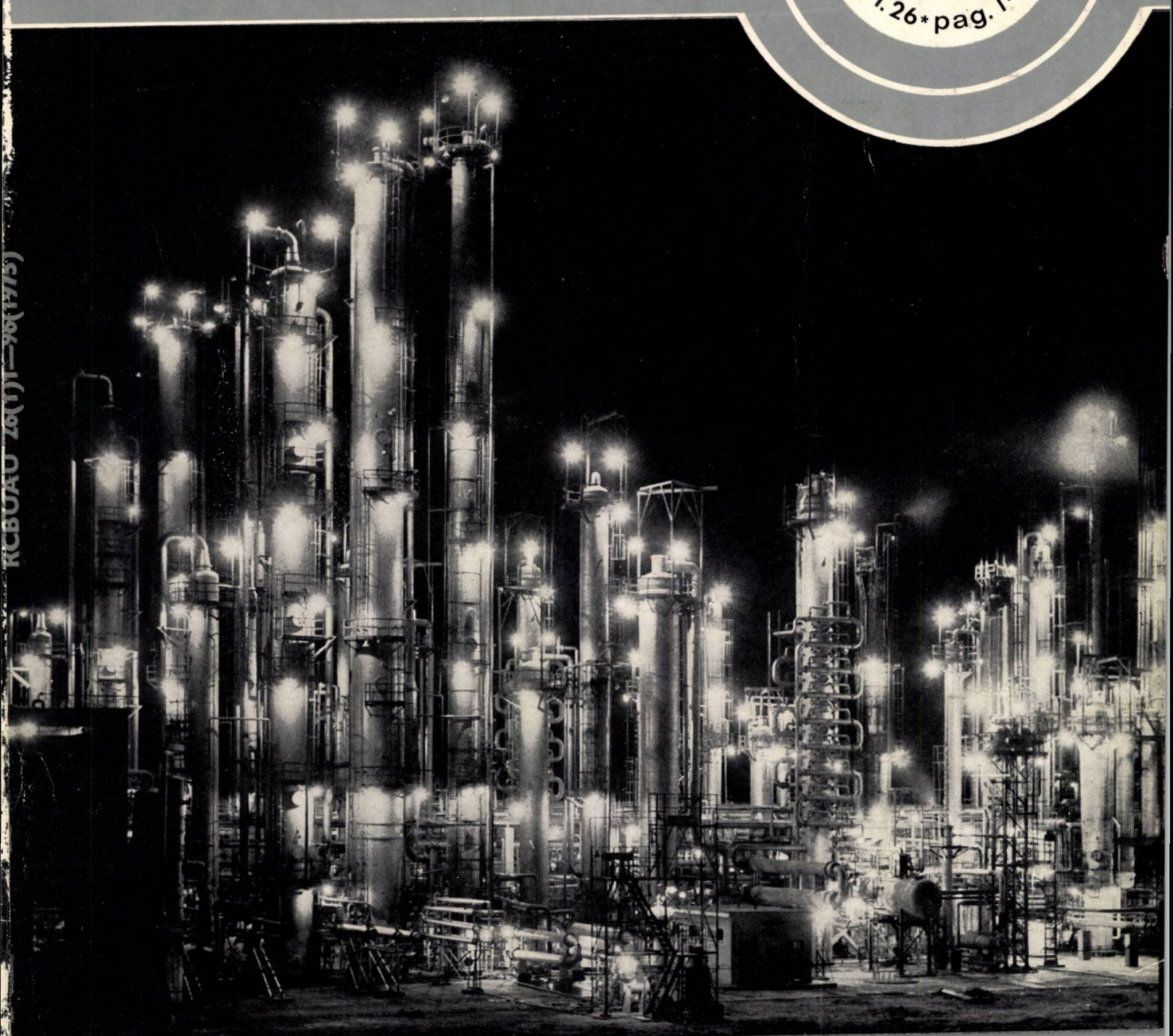
E 1446

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

ianuarie 1975
1
vol. 26 * pag. 1-96



RCBUAO 26(1)1-96(1975)

* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

ÎN COMPETIŢIA CU ARBORELE DE CAUCIUC MIZAŢI CU CERTITUDINE PE

CAROM®

Cauciuc sintetic românesc de tip butadien-stirenic, deosebit de rezistent la abraziune, cu proprietăţi fizice, chimice şi mecanice excelente.

Romanian synthetic buta dien-styrene type rubber particularly resistant to abrasion, with excellent physical, chemical and mechanical properties.

Producător:

COMBINATUL PETROCHIMIC
BORZEŞTI — ROMÂNIA

Exportator:

CHIMIMPORTEXPORT

Bd. Republicii 10
Bucureşti — ROMÂNIA

KÖNYVTÁRÁS

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

ianuarie 1975
1
vol. 26 • pag. 1-96

M. FLORESCU: 1975, an hotărîtor al cincinalului, repere pentru viitor 1

I. LUPȘA: Cercetări privind reacțiile 2-aminoetanolului cu oxazolonele. Produși de reacție bilaterală 6

R. DOBRE și I. DRIMUȘ: Săruri ale ciclohexilaminei II. Carbonat, azotit și cromați 10

C. COCIAȘU: Metode de fabricare a proteinelor petrochimice 14

F. DANEȘ, S. DANEȘ și M. MIHALCU-DRĂGĂNOIU: Reținerea cuprului pe cationiți carboxilici 20

S. MURGULESCU-DRĂGOI: Constantele de distribuție și formarea benzilor cromatografice de uraniu pe coloane cu schimbători de ioni în sistemul apă-glicerină 31

I. A. ATANASIU și M. NEAȚĂ-BĂLESCU: Reacții redox pe grafit. IV. Sistemul fero/feric 36

I. NIEDERKORN și C. MÁTYÁS: Contribuții la determinarea unor parametri de funcționare a aparatelor de tip paciuc 40

C. CRAIU și L. BADEA: Model pentru calculul cantităților de produse finite obținute prin conversia materiilor prime constituite din amestecuri de componenți 45

M. CERCHEZ, A. ȚURCANU și R. TĂNĂSESCU: Algoritm pentru rezolvarea unor probleme de programare neliniară cu aplicații în proiectarea optimă a condensatoarelor 49

M. STRETCU: Coroziunea aluminiului și a unora dintre aliajele sale în azotat de amoniu 53

V. I. POP și Ș. I. IONESCU-HOMORICEANU: Determinarea tratabilității biologice a apelor reziduale din rafinăriile de petrol. IV. Degradarea compușilor fenolici și a mercaptanilor 56

R. BELCHER, S. L. BOGDANSKI, S. A. GHONAIM, D. A. STILES și A. TOWNSHEND: Analiza prin emisia moleculară de cavitate — o nouă tehnică analitică de flacără 59

I. JIANU: Determinarea cantitativă în vizibil a carboximetilcelulozei în detergenții TIM și PERLAN 65

A. ȘERBĂNESCU: Studiul spectrofotometric al combinației ionului $[In\ Br_4]^-$ cu albastru astrazon B ca reactiv de culoare 68

R. CĂTUNEANU: Determinarea unor constante fizico-chimice ale fosfat-azotatului de uree 72

T. SIMONESCU, V. RUSU și L. KISS: Noi aplicații analitice ale unor compuși sulfonamidici. Metodă cinetică de determinare a oxidului de carbon din aer 75

Premiul Nobel 1974 pentru chimie, 79
Învățămînt — cercetare — producție, 81
Noutăți pe meridiane, 84
Din țările socialiste, 90
Documentare, 92
Recenzie, 35,
Cronică, 82
Agendă, 83
Brevete, 9, 19, 48

CONTENTS

M. FLORESCU

1975, a Decisive Year for The V-Year Plan Tasks for the Future 1

I. LUPŞA

Research concerning the Reactions of 2-Aminoethanol with Oxazolones. Bilateral Reaction Products 6

R. DOBRE, I. DRIMUŞ

Cyclohexylamine Salts. II. Azotite Carbonate and Chromates 10

C. COCIAŞU

Petrochemical Protein Manufacturing Methods 14

F. DANEŞ, S. DANES, M. MIHALCU – DRĂGĂNOIU

Copper Retention on Carboxylic Cationites 20

S. MURGULESCU – DRĂGOI

The Distribution Constants and the Formation of Uranium Chromatographic Bands on Columns with Ion Exchangers in the Water-Glycerine System 31

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ — BĂLESCU

Redox Reactions on Graphite IV. The Ferro/Ferric System 36

I. NIEDERKORN, C. MÁTYÁS

Contribution to the Determination of Some Working Parameters of Paciuc-Type Apparatus 40

C. CRAIU, L. BADEA

A Model for Calculating the Quantities of Finished Products Obtained by Conversion of Raw Materials Constituted from Component Mixtures 45

M. CERCHEZ, A. TURCANU, R. TĂNĂSESCU

An Algorythm for Solving Some Non-Linear Programming Problems with Applications in the Optimum Designing of Condensers 49

M. STRETCU

The Corrosion of Aluminum and of Some of Its Alloys in Ammonium Nitrate 53

I. V. POP, S. I. IONESCU-HOMORICEANU

Determining the Biological Treatability of Residual Waters in Oil Refineries. IV. The Degradation of the Phenolic Compounds and Mercaptanes 56

R. BELCHER, S. L. BOGDANSKI, S. A. GHONAIM, D. A. STILES, A. TOWNSHEND

The Analysis by Cavity Molecular Emission. A New Analytical Flame Technique 59

I. JIANU

The Quantitative Determination ir Visible of Carboximethylcellulose in the Tim and Perlan Detergents 65

A. ŞERBĂNESCU

A Spectrophotometric Study of the Combination of Ion $[In\ Br_4]^-$ with Astrazon B Blue as a Colour Reagent 68

R. CĂTUNEANU

Determination of Some Physical-Chemical Constants of Urea Phosphate 72

T. SIMONESCU, V. RUSU L. KISS

New Analytical Applications of Some Sulphonamidic Compounds. A Kinetic Method for the Determination of Carbon Oxide in the Air 75

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

1975 — Решающий год пятилетнего плана. Задания на будущее. 1

И. ЛУПША

Исследования относительно реакции 2-аминоэтанола с оксазолоннами. Продукты двусторонней реакции 6

Р. ДОБРЕ, И. ДРИМУШ

Соли циклогексиламина. II. Карбонат, азотит и хроматы 10

К. КОЧИАШУ

Метод производства нефтехимических протеинов 14

Ф. ДАНЕШ, С. ДАНЕШ, М. МИХАЛКУ — ДРЭГЕНОЮ

Задержание меди на карбоксиловых котионитах 20

С. МУРГУЛЕСКУ-ДРЭГОЙ

Константы распределения и образование хроматографических лент урания на колонках с ионообменниками в системе вода-глицерин 31

И. А. АТАНАСИУ, М. НЯЦЭ-БЭЛЕСКУ

Реакции редокс на графите IV. Железо/железная система 36

И. НИЕДЕРКОРН, К. МАТИАШ

К вопросу определения ряда параметров работы аппаратов типа Пачук 40

К. КРАЮ, Л. БАДЯ

Модель для расчета количества готовых продуктов полученных путем конверсии сырья состоящего из смесей компонентов 45

М. ЧЕРКЕЗ, А. ЦУРКАНУ, Р. ТЭНЭСЕСКУ

Алгоритм для решения ряда проблем нелинейного программирования с применением в оптимальном проектировании конденсаторов 49

М. СТРЕТКУ

Коррозия алюминия и некоторых его сплавов в азотате аммония 53

И. В. ПОП, С. И. ИОНЕСКУ-ХОМОРИЧАНУ

Определение биологической обрабатываемости отработанной воды из нефтезаводов. IV. Деградация феноловых составных и меркаптанов 56

В. Р. БЕЛХЕР, С. Л. БОГДАНСКИ, С. А. ГОНАИМ, Д. А. СТИЛЕС, А. ТАУНШЕНД

Анализ путем молекулярной эмиссией в пустоте

Новая аналитическая пламенная техника 59

И. ЖИАНУ

Количественное определение в видимом состоянии карбоксиметилцеллюлозы в моющих веществах Тим и Перлан. 65

А. ШЕРБЭНЕСКУ

Спектрофотометрическое изучение комбинации иона $(In\ Br_4)^-$ с Сиим Астразоном В в качестве реактива краски 68

Р. КЭТУНЯНУ

Определение ряда физико-химическиу констант фосфат-азотата мочевиный 72

Т. СИМОНЕСКУ, В. РУСУ, Л. КИСС

Новые аналитические примнения ряда сульфонамидных составных. Кинетический метод определения окиси углерода в воздухе 75

INHALT

M. FLORESCU

1975, entscheidendes Jahr des Fünfjahrplans. Aufgaben für die Zukunft 1

I. LUPŞA

Untersuchungen der 2-Aminoäthanolreaktionen mit Oxazolonen. Erzeugnisse bilateraler Reaktion 6

R. DOBRE, I. DRIMUŞ

Salze des Zyklohexylamins. II. Stickstoffkarbonat und Chromate 10

C. COCIAŞU

Herstellungsverfahren petrochemischer Proteine 14

F. DANEŞ, S. DANEŞ, M. MIHALCU-DRĂGĂNOIU

Beibehalten des Kupfers auf Carboxilkationiten 20

S. MURGULESCU-DRĂGOI

Verteilungskonstanten und Bildung der chromatographischen Uran-Bänder auf Ionenaustauschkolonnen im System Wasser-Glyzerin 31

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU

Redox-Reaktionen auf Graphit. IV. Ferro/ferrisches System 36

I. NIEDERKORN, C. MÁTYÁS

Beiträge zur Bestimmung einiger Betriebsparameter der Apparate Typ Paciuc 40

C. CRAIU, L. BADEA

Modell für die Berechnung der Menge von Fertigerzeugnissen bei der Umwandlung von Rohstoffen aus Komponentengemischen 46

M. CERCHEZ, A. TURCANU, R. TĂNĂSESCU

Algorithmus für die Lösung einiger Probleme nichtlinearer Programmierung mit Anwendung in der optimalen Entwicklung der Kondensatoren 49

M. STRETCU

Korrosion des Aluminiums und einiger seiner Legierungen in Ammoniaksalpeter 53

I. V. POP, S. I. IONESCU-HOMORICEANU

Bestimmung der biologischen Behandlungsmöglichkeit der Abwässer aus Erdölraffinerien. IV. Abbau der Phenolverbindungen und Merkaptane 56

R. BELCHER, S. L. BOGDANSKI, S. A. GHONAIM, D. A. STILES, A. TOWNSHEND

MECA - ein neues analytisches Flammverfahren 59

I. JIANU

Quantitativer Nachweis im Sichtbereich der Karboxylmethylzellulose in den Waschmitteln Tim und Perlan 65

A. ŞERBĂNESCU

Spektrophotometrische Untersuchung der Verbindung des $[In\ Br_4]^-$ mit Astrazon-B-Blau als Farbreagens 68

R. CĂTUNEANU

Besttmmung einiger physikolisck-chemischen Konstantendes Harnstoff-Phosphats 72

T. SIMONESCU, V. RUSU, L. KISS

Neue analytische Anwendung einiger Sulfonamidverbindungen. Kinetische Nachweismethode des Kohlenoxyds in der Luft 75

SOMMAIRE

M.FLORESCU

1975, anneè dècisive du plan Quinquennal. Tâches pour l'avenir 1

I. LUPŞA

Recherches concernant les réactions du -aminoeshanol avec les pxazolones. Produits de réaction bilatérale 6

R. DOBRE, I. DRIMUŞ

Sels de la cyclohexylamine. II. Carbonate azotite et chromates 10

C. COCIAŞU

Méthodes de fabrication des protéines pétrochimiques 14

F. DANEŞ, S. DANEŞ, M. MIHALCU-DRĂGĂNOIU

Rétention du cuisine sur des cationites carboxyliques 20

S. MURGULESCU-DRĂGOI

Les constantes de distribution et la formation des bandes chromatographiques d'uranium sur colonnes avec échangeurs d'ions dans le système eau-glycérine 31

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU

Réactions redox sur graphite IV. Le système ferro-ferrique 36

I. NIEDERKORN C. MÁTYÁS

Contributions à la détermination de certains paramètres de fonctionnement du type Paciuc 40

C. CRAIU, L. BADEA

Modèle pour le calcul des quantités de produits finis obtenus par la conversion des matières premières constituées par des mélanges de composants 45

M. CERCHEZ, A. TURCANU, R. TĂNĂSESCU

Algorythme pour résoudre certains problèmes de programmotion non-linéaire avec application dans la projection optimale des condensateurs 49

M. STRETCU

La corrosion de l'aluminium et de certains de ses alliages en azotate d'ammonium 53

I. V. POP, S. I. IONESCU-HOMORICEANU

Détermination de la traitabilité biologique des eaux résiduelles des raffineries de pétrole. Dégradation des composés phénoliques et des mercaptanes 56

R. BELCHER, S. L. BOGDANSKI S. A. GHONAIM, D. A. STILES, A. TOWNSHEND

Analyse par émission moléculaire de cavité. Une nouvelle technique analytique à flamme 59

I. JIANU

La détermination quantitative en visible de la carboximéthylcellulose dans les détergents Tim et Perlan 65

A. ŞERBĂNESCU

Etude spectrophotométrique de la combinaison de l'ion $[In\ Br_4]^-$ avec du Bleu Astrazon B en tant que réactif de couleur 68

R. CĂTUNEANU

Détermination de certaines composants physico-chimiques du phosphat d'urée 72

T. SIMONESCU, V. RUSU, L. KISS

Nouvelles applications analytiques de certains composés sulfonamidiques. Méthode cinétique pour déterminer l'oxyde de carbone dans l'air 75

cronică

Tovarășa acad. dr. ing. Elena Ceaușescu a primit pe președintele Comitetului național pentru dezvoltare tehnică din R. P. Ungară

Tovarășa academician dr. ing. Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., director general al Institutului central de cercetări chimice, a primit în ziua de 19 decembrie 1974 pe academicianul dr. Miklos Ajtai, președintele Comitetului național pentru dezvoltare tehnică (C.N.D.T.) din Republica Populară Ungară, însoțit de prof. dr. György Ostrovski, vicepreședinte al C.N.D.T. și președinte al Comitetului de stat pentru energia atomică, care se află în vizită în țara noastră.

La primire a luat parte Ioan Ursu, președintele Consiliului național pentru știință și tehnologie.

A fost prezent, de asemenea, György Biczó, ambasadorul R.P. Ungare la București.

În cursul întrevederii, desfășurată într-o atmosferă cordială, prietenească, a avut loc un schimb de păreri cu privire la activitatea și preocupările oamenilor de știință, cercetătorilor și specialiștilor din cele două țări, subliniindu-se dorința extinderii și adîncirii relațiilor de cooperare și colaborare în domeniul cercetării științifice și dezvoltării tehnologice dintre Republica Socialistă România și Republica Populară Ungară. În acest cadru a fost relevată importanța intensificării conlucrării dintre chimiștii români și maghiari, în general dintre oamenii de știință, cercetătorii și ceilalți specialiști, ca o contribuție de seamă la prietenia și colaborarea dintre țările și popoarele noastre.

Tovarășa acad. dr. ing. Elena Ceaușescu a primit pe ministrul industriei chimice al R. D. Germane

Tovarășa academician dr. ing. Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., directorul general al Institutului central de cercetări chimice, a primit în ziua de 10 ianuarie a.c. pe Günther Wyschofsky, ministrul industriei chimice al R. D. Germane.

La întrevedere au participat tovarășii Mihail Florescu, ministrul industriei chimice, Gheorghe Caranfil, adjunct al ministrului.

În timpul convorbirii, desfășurată într-o atmosferă cordială, a avut loc un schimb de vederi privind organizarea și dezvoltarea cercetării chimice în cele două țări.

Au fost abordate, totodată, probleme ale promovării relațiilor de colaborare și cooperare bilaterală în domeniul industriei și cercetării chimice. În context, s-a exprimat dorința comună de a extinde și a da un conținut tot mai amplu relațiilor respective, prin organizarea unor cercetări științifice în vederea asigurării de tehnologii moderne, prin identificarea și punerea în valoare a unor noi forme și sfere de conlucrare, apreciindu-se că aceasta contribuie la progresul în ritm accelerat al economiilor naționale ale României și R. D. Germane, la întărirea prieteniei și colaborării dintre țările și popoarele noastre.

CHEMARE LA MAREA ÎNTRECERE SOCIALISTĂ A ANULUI 1975

Combinatul chimic Craiova către toate unitățile din industria chimică

Cu îndreptățită mîndrie muncitorească de a trăi și munci sub semnul importanței istorice epocale a celui de-al XI-lea Congres, care a elaborat primul Program al partidului, carta sa ideologică, cu dorința nestrămutată de a-și înzeci eforturile pentru ca rezultatele muncii să contribuie la ridicarea bunăstării întregii națiuni, la întărirea independenței și suveranității patriei, la ridicarea ei pe culmile cele mai înalte ale progresului și civilizației socialiste, muncitorii, tehnicienii, inginerii, toți oamenii muncii din Combinatul chimic-Craiova, sub conducerea organizației de partid, **cheamă la întrecere socialistă unitățile din industria chimică pentru îndeplinirea exemplară și depășirea sarcinilor prevăzute în planul pe 1975** — ultimul an al actualului cincinal — și se angajează ca, prin organizarea științifică a producției și a muncii, ridicarea continuă a pregătirii politice și perfecționarea profesională a cadrelor, prin folosirea din plin a bazei tehnice și a capacității creatoare a colectivului și sporirea productivității muncii, să realizeze:

— **depășirea planului la producția globală cu 30 milioane lei;**
— **depășirea planului la producția-marfă cu 25 milioane lei,** concretizată în următoarele cantități de produse:
— uree — 2 000 tone;
— azotat de amoniu — 5 000 tone;
— nitrocalcar — 3 000 tone;
— catalizatori pentru fabricarea amoniacului — 200 tone;
— acid acetic — 500 tone;
— mase plastice — 2 000 tone;
— piese de schimb și utilaje în valoare de 5 milioane lei;
— **depășirea planului la export cu 5 milioane lei valută;**
— **creșterea productivității muncii cu 4 000 lei pe o persoană angajată;**
— **reducerea cheltuielilor totale de producție cu 5 milioane lei și a cheltuielilor materiale cu 3 milioane lei, prin:**

1. economisirea a 5 000 MWh energie electrică, urmare a optimizării regimului de funcționare a motoarelor sincrone, reducerii pierderilor prin rețele, raționalizării iluminatului;
2. economisirea a 4 500 tone combustibil convențional, ca urmare a recuperării fracției oxicarbonice combustibile de la fabrica de amoniac I, recuperarea aburului de 4,6 atm. de la fabrica amoniac II, recuperarea căldurii din gazele arse rezultate prin arderea reziduurilor cu amoniac la fabrica de acetilenă din gaz metan;

— **depășirea planului de beneficii cu 5 milioane lei;**
— **obținerea a 10 produse noi cu utilizare în agricultură și industrie, precum și îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație pentru 4 dintre produsele combinatului,** prin intensificarea activității de cercetare științifică și aplicarea rezultatelor în producție;
— **îmbunătățirea condițiilor de microclimat la toate locurile de muncă;**
— **construirea unui cămin cu 227 locuri pentru tineret;**
— înfrumusețarea combinatului prin prestarea **a 200 000 ore muncă patriotică.**

Militînd activ pentru traducerea în viață a principiilor și normelor muncii și vieții comuniștilor, pentru formarea omului nou, întreaga muncă politică desfășurată cu oamenii va fi orientată spre mobilizarea tuturor forțelor și a capacităților, spre onorarea angajamentului de a realiza cincinalul actual înainte de termen, de a pregăti temeinic obținerea de succese deosebite în viitorul cincinal.

Oamenii muncii din Combinatul chimic Craiova își exprimă convingerea deplină că chemarea la întrecere socialistă adresată unităților din industria chimică va găsi un larg ecou în rîndul colectivelor de muncă ale acestora și că efortul comun va aduce o contribuție de mare preț la înflorirea chimiei românești, la dezvoltarea economiei noastre naționale.

Secretarul comitetului de partid, **P. ANDRIȚOIU**

Președintele comitetului oamenilor muncii, **ing. I. ROGOZ**

Președintele comitetului sindicatului, **C. POPESCU**

Secretarul comitetului U.T.C., **N. CRĂCIUN**

MIHAIL FLORESCU
MINISTRUL INDUSTRIEI CHIMICE

1975 an hotărîtor al cincinalului repere pentru viitor

Importanţa chimiei pentru dezvoltarea industrială a unei ţări, pentru progresul rapid al acesteia, constituie de mai multă vreme un adevăr de necontestat.

Ascensiunea spectaculoasă înregistrată de chimie în ultimele decenii a avut drept urmare, după cum se ştie, transformarea ei dintr-un simplu realizator de produse intermediare pentru alte ramuri în principalul furnizor al aproape tuturor industriilor, livrînd produse care, în marea lor majoritate, se transformă tot mai mult din « înlocuitori » în « de neînlocuit ». Dacă ar fi să apelăm la limbajul sec, dar deosebit de elocvent al cifrelor, va trebui să arătăm că pe plan mondial doar o cincime din producţia chimică este destinată direct consumatorului, mai ales sub formă de medicamente, săpunuri şi detergenţi, produse cosmetice, lacuri şi vopsele, prelucrate din cauciuc şi materiale plastice pentru uz casnic, restul, respectiv circa 60—80%, servind la crearea de produse necesare altor ramuri industriale şi sectoare de activitate. În condiţiile specifice epocii contemporane, chimia este chemată să participe la rezolvarea problemelor legate de suplimentarea surselor de hrană, apă, energie şi de protecţia mediului înconjurător, a căror simplă enumerare este suficientă pentru a demonstra adevărul că ea devine tot mai mult o ramură-cheie a economiei moderne.

Ţinînd cont de toate aceste deziderate, politica ştiinţific fundamentată a Partidului Comunist Român de industrializare socialistă a ţării a prevăzut ritmuri extrem de înalte pentru industria chimică, atenţia prioritară ce i s-a acordat materializîndu-se într-un uriaş efort de investiţii.

În ceea ce priveşte profunda înţelegere de către partidul şi statul nostru a rolului industriei chimice într-o economie modernă, este pe deplin edificatoare aprecierea tovarăşului secretar general Nicolae Ceauşescu, făcută cu prilejul celui de-al XXXIX-lea Congres internaţional de chimie industrială ţinut în 1970 la Bucureşti; « Este ştiut că în zilele noastre de amplă revoluţie tehnico-ştiinţifică, care modifică în mod vertiginos condiţiile creaţiei materiale şi amplifică într-o proporţie nebănuită posibilităţile de valorificare a resurselor naturii în folosul omului, făurirea şi dezvoltarea unei economii moderne, asigurarea progresului şi prosperităţii generale a societăţii depind în măsură hotărîtoare de dezvoltarea potenţialului ştiinţific al fiecărei ţări, de eficienţa şi operativitatea cu care sînt promovate în activitatea practică noile cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii. În cadrul ştiinţelor, chimia ocupă o poziţie deosebită, conferită în primul rînd de larga ei aplicabilitate, de multitudinea datelor ei ». Şi mai departe, ca o urmare logică: « Statul român investeşte anual fonduri însemnate pentru a asigura dezvoltarea accelerată a acestei ramuri de importanţă hotărîtoare pentru progresul tehnic şi economic al întregii ţări şi ridicarea nivelului de trai al poporului ».

Ritmul anual de creştere a industriei chimice în ţara noastră, care s-a înscris, de fapt, în ritmul general foarte ridicat al dezvoltării economiei, reprezintă, după cum este cunoscut, 22,1% pe ultimii 25 de ani, adică cu 1,77% mai intens decît ritmul pe total industrie.

Aceasta a permis ca ponderea industriei chimice în valoarea producţiei industriale globale să atingă la noi 11,9% în 1974, faţă de 7% în 1965 şi 3,5% în 1950, producţia anului 1938 realizîndu-se în 1974 în numai 2 zile. Exporturile de produse chimice au crescut şi ele, ajungînd să reprezinte aproape 20% din totalul exportului românesc. Locul zece în lume la producţia chimică pe care România îl ocupă astăzi nu este întîmplător, ci un rezultat direct al politicii partidului şi al eforturilor lucrătorilor din industria chimică, al căror număr este astăzi de circa 200 000.

Congresul al XI-lea al Partidului Comunist Român, piatră de hotar în dezvoltarea multilaterală a României, a trasat industriei chimice jaloane precise, preconizînd, aşa cum menţionează Programul partidului, o puternică dezvoltare « care va asigura valorificarea superioară a resurselor de materii prime interne, realizarea unei game largi de produse chimice care să satisfacă pe deplin necesităţile tuturor ramurilor industriei, ale întregii economii naţionale ».

Este schiţat aici un întreg program de acţiune care, materializat în cifrele Directivelor Congresului al XI-lea, reprezintă pentru chimiştii români o cale sigură, ştiinţific fundamentată, de urmat.

În această lumină, vom încerca în cele ce urmează, şi în spaţiul restrîns al unui articol de revistă, să ne referim la ceea ce reprezintă anul 1975 pentru industria chimică.

Industria chimică în ultimul an al cincinalului

O caracteristică a industriei chimice românești în acest cincinal o constituie menținerea dinamismului său ridicat. Așa cum s-a preconizat și în Raportul tovarășului Nicolae Ceaușescu la Congresul al X-lea al Partidului Comunist Român, industria chimică, chemată să dea o înaltă valorificare economică resurselor naturale ale țării și să contribuie pe scară largă la satisfacerea cerințelor economiei și progresului tehnic, la dezvoltarea comerțului exterior al țării noastre, a continuat să realizeze cel mai înalt ritm de dezvoltare din industria țării.

Drept urmare, sarcinile prevăzute în acest cincinal conduc la o creștere de 2,4 ori a producției globale a industriei chimice, într-un ritm mediu anual de aproape 20%, superior celui prevăzut pentru creșterea industriei în ansamblu și care este de 14,3%. Volumul de investiții în cincinalul pe care-l încheiem, de două ori mai mare decît realizările cincinalului trecut, asigură punerea în funcțiune a 770 capacități industriale,

Unele dintre întreprinderile industriei chimice au îndeplinit cincinalul în 4 ani, alte unități îl vor realiza în 4 ani și jumătate, iar pentru acelea care s-au confruntat cu probleme deosebite în producție s-au luat măsuri de lichidare a deficiențelor tehnico-organizatorice ivite, în vederea realizării înainte de termen a sarcinilor prevăzute.

Ultimul an al actualului cincinal este marcat și de înfăptuirea unui amplu program de investiții, care prin dimensiunile și structura sa răspunde cerințelor dezvoltării industriei chimice, constituie o bază sigură pentru îndeplinirea obiectivelor prevăzute pentru această perioadă. După cum reiese din datele planului, în 1975 volumul investițiilor va fi cu 13,4% mai mare decît realizările anului 1974, urmînd să fie puse în funcțiune un număr de 170 capacități noi de producție. Vor începe de asemenea lucrările la 169 obiective care vor intra în producție în anii următori, ceea ce creează condițiile îndeplinirii programului de dezvoltare prevăzut în documentele Congresului al XI-lea al Partidului Comunist Român pentru cincinalul următor.

Planul de dezvoltare preconizează o creștere de 32% comparativ cu realizările anului trecut, ca urmare a unei largi acțiuni de valorificare a resurselor întreprinderilor, a cercetărilor realizate în institutele și centrele de cercetare și de punere în valoare a capacității tehnice a lucrătorilor din chimie.

Creșteri importante sînt prevăzute în sectoarele furnizoare de produse chimice pentru celelalte ramuri industriale și, în special, pentru agricultură, spre care se îndreaptă cu prioritate preocupările industriei chimice în momentul de față.

În acest an se vor produce cu 38%, respectiv cu 545 mii tone mai multe îngrășăminte chimice decît în 1974, urmînd să se livreze agriculturii 240 mii tone îngrășăminte chimice, calculate în substanță activă, în plus față de 1974.

Se vor produce 107 mii tone fire și fibre sintetice, respectiv cu 11 mii tone mai mult decît în 1974.

Se prevăd sporuri însemnate și la alte produse sau grupe de produse, cum sînt: sodă caustică cu 52% (+230 mii tone), produse macromoleculare și rășini sintetice cu 66,9% (+189 mii tone), produse prelucrate din materiale plastice cu 72% (+90 mii tone) anvelope ATA cu 19% (+674 mii buc.).

Industria ușoară va primi cu 27%, respectiv 27 mii tone mai multe fire și fibre chimice și cu 7%, respectiv 4,8 mii tone mai mult cauciuc sintetic.

Ramurilor consumatoare de produse prelucrate din materiale plastice le vor fi livrate cu 23%, respectiv cu 21 mii tone mai mulți polimeri decît în 1974, iar industriei construcțiilor de mașini, transporturilor și agriculturii cu 4%, respectiv cu 134 mii buc. mai multe anvelope.

Anul 1975 este caracterizat nu numai prin creșterea cantitativă a industriei chimice, ci mai ales prin progresele de natură calitativă pe care trebuie să le înregistrăm. Cîteva repere ale acestui obiectiv sînt semnificative: 28,5% din producția industrială globală se vor realiza pe seama produselor noi și reproiectate, productivitatea muncii trebuie să sporească cu 19,8%; ca urmare a reducerii costurilor de producție și mai ales a cheltuielilor materiale urmează să se realizeze o economie la întreaga producție de peste 5 miliarde lei.

Iată deci că ridicarea eficienței în toate sectoarele de activitate, sarcină principală a întregului cincinal actual, se regăsește pe deplin în prevederile de plan pentru 1975.

Ca urmare a îmbunătățirii an de an a calității producției se prevede ca ponderea produselor de calitate superioară din producția care se realizează în mai multe calități să sporească de la 85%, cît a fost în 1971, la 88,5% în 1975, în condițiile în care producția industriei chimice a crescut și s-a diversificat continuu.

Se vor asimila în acest an circa 169 pro duse chimice noi, la care se adaugă circa 440 noi repere din cauciuc și materiale plastice. Dintre « premierele » anului 1975 amintim: îngrășăminte organominerale, săruri de bariu, toluilendiamidă, tiocoli lichizi, etanolamină, paraformaldehidă, 5 noi tipuri de pesticide, noi catalizatori, folii poliesterice, anvelope camion pentru autovehicule ROMAN, anvelope tipodimensionate, pentru mașini agricole medicamente și altele.

Reflectînd participarea tot mai intensă a țării noastre la schimburile economice internaționale, actualul plan cincinal prevede pentru industria chimică o creștere de 2 ori a volumului total de schimburi de mărfuri în raport cu perioada 1966—1970.

Volumul exportului de produse chimice în 1975 crește cu 25% față de 1974.

Ca urmare a realizării noilor investiții și a atingerii indicatorilor proiectați la instalațiile puse în funcțiune în 1974, rentabilitatea pe ramura industriei chimice va crește cu aproape 45%, iar beneficiile la 1000 lei fonduri fixe cu aproape 72%.

Industria chimică în perioada 1976—1980

În ritmul actual de dezvoltare a științei, a tehnicii și a producției bunurilor materiale, în țara noastră industria chimică joacă un rol de frunte în asigurarea condițiilor tehnice și materiale ale dezvoltării multilaterale a societății socialiste.

În acest sens, în Raportul prezentat de tovarășul Nicolae Ceaușescu la Congresul al XI-lea al P.C.R.

s-a subliniat că, înviitorul cincinal, industria chimică odată cu majorarea producției va continua să asigure fabricația de noi materiale sintetice și de înlocuitori ai unor materii prime necesare economiei naționale.

Plecînd de la realizările obținute în cei 25 de ani de activitate planificată, realizări care o situează în fruntea celorlalte ramuri industriale, chimia românească va cunoaște și în viitorul cincinal una dintre cele mai dinamici evoluții pe ansamblul economiei naționale. Creșterea de 1,6—1,8 ori a producției, respectiv ritmul mediu anual de 10—12% egalează ritmul de creștere al industriei constructoare de mașini, fiind cu mult peste cel al altor ramuri de bază ale industriei.

Acest ritm, ca și dezvoltarea unor grupe de produse au la bază un studiu temeinic, complex al necesităților dezvoltării celorlalte ramuri ale economiei noastre (cărora chimia le este furnizor de materiale) corelat cu tendințele existente astăzi pe plan mondial, de dezvoltare prioritară a unor subramuri ale acestei industrii.

De altfel, noi ne propunem prin acest amplu program micșorarea decalajului și chiar lichidarea rămînerii în urmă față de alte țări dezvoltate la unele produse, cum sînt: îngrășămintele, firele și fibrele sintetice, elastomerii, prelucratele din mase plastice și altele.

Produse pentru agricultură

În subramurile industriei chimice destinate agriculturii, îngrășămintele vor continua să ocupe un loc important, eforturile fiind îndreptate spre îmbunătățirea continuă a structurii acestora, în concordanță cu condițiile pedoclimatice ale țării noastre, care cer un anumit raport între conținutul de azot, fosfor și potasiu.

În ceea ce privește structura îngrășămintelor, cele complexe vor deține preponderența, procentul acestora în totalul producției de îngrășăminte crescînd de la 17% în 1975 la 39% în 1980.

Îngrășămintele simple — ureea și superfosfatul triplu — se vor dezvolta și ele în continuare.

Se vor crea astfel condiții pentru a se livra agriculturii la sfîrșitul cincinalului următor 250—280 kg substanță activă la un hectar teren arabil, vii și livezi, adică de 3 ori mai mult ca în anul 1974.

Producția de pesticide se va dubla, iar cea de ierbicide va fi de patru ori mai mare. Se are în vedere industrializarea unor produse cu caracter selectiv, fără remanență pentru om și animale, urmărindu-se de asemenea și protecția mediului înconjurător.

În această direcție este demn de reținut faptul că s-a prevăzut înlocuirea completă pînă în 1980 a insecticidelor clorurate de tipul DDT și HCH, datorită persistenței acestora care duce la acumularea reziduurilor toxice, atît în produsele agricole tratate, cît și în țesuturile organismelor vii.

Numărul mare de pesticide și cantitățile relativ reduse pentru fiecare produs în parte, ca și fluctuația consumului de la un an la altul — în funcție de condițiile climatice ale perioadei respective — au determinat opțiunea pentru soluția economică a realizării lor prin cooperare și specializare cu alte țări socialiste din Europa, în cadrul organizației INTERCHIM.

În concordanță cu Programul național de dezvoltare a zootehniei, industria chimică urmează să sporească substanțial în viitorul cincinal volumul producției de biostimulatori sub formă de vitamine, furaje proteice și medicamente de uz veterinar. Nivelurile prevăzute vor asigura, pe de o parte, lichidarea decalajului existent între producție și necesarul zootehnic, iar pe de altă parte, extinderea furajării animalelor și în sectorul cooperatist.

Chimia polimerilor

Puține produse ale industriei chimice moderne au fost atît de mult studiate de către prospectorii viitorului ca polimerii, datorită ritmului exploziv de dezvoltare a acestora și calităților lor deosebite, care le-au transformat din niște produse de înlocuire, în produse de neînlocuit în societatea contemporană.

Progresele înregistrate la noi în ultimul deceniu în dezvoltarea producției de materiale plastice se vor continua și în viitorul cincinal printr-o creștere apreciabilă (aproape de două ori) și o largă diversificare a produselor fabricate (polipropilenă, policarbonați, alcool polivinilic, melamină, cleiuri melaminice, poliacrilamidă).

În felul acesta, producția pe locuitor va crește de la 25 kg în prezent la 50—60 kg în 1980, nivel mult peste media pe țările socialiste, care va fi în 1980 de circa 38 kg pe locuitor.

În ceea ce privește structura producției, se prevede o dezvoltare prioritară a producției de poliolefine, comparativ cu aceea a polimerilor polivinilici.

În structura rășinilor sintetice, o atenție deosebită se atribuie rășinilor poliesterice, rășinilor epoxidice și rășinilor melaminice.

La elaborarea proiectului de plan de dezvoltare a producției de cauciuc sintetic în perioada 1976—1980, s-a ținut seama de tendințele existente azi pe plan mondial, în special în țările puternic dezvoltate, privind producția și consumul de cauciuc sintetic, precum și de necesitatea satisfacerii consumului intern de cauciuc al industriei de anvelope, articole tehnice și bunuri de consum curente.

Producția de cauciuc sintetic se va tripla față de anul 1975, cunoscînd și ea o substanțială diversificare prin producerea unor noi sortimente, cum sînt: cauciucurile stereospecifice, cauciucul poliizoprenic și polibutadienic realizat după licența colectivului condus de acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, cauciucul butilic, terpolimerii C_2—C_3, asigurîndu-se astfel o importantă bază de materii prime pentru dezvoltarea producției de anvelope și articole tehnice din cauciuc și realizîndu-se în același timp o valorificare superioară a materiilor prime folosite.

Producția altei grupe de polimeri în chimia modernă, lacurile și vopselele, va spori cu 40% față de nivelul anului 1975. O creștere importantă de circa 50% vor înregistra lacurile și emailurile pe bază de rășini sintetice, datorită calităților lor superioare.

Firele și fibrele chimice, polimeri care în ultimele trei decenii au prezentat o ascensiune remarcabilă și s-au impus ca o specialitate de înaltă tehnicitate a chimiei moderne, mai ales prin capacitatea de înlocuire în mai mare măsură a firelor textile naturale, vor înregistra o creștere de aproape două ori în structura sortimentală cerută de industria textilă. Realizarea unor sortimente cum sînt: fibrele acrilice bicomponente,

fibrele copoliesterice cu proprietăți noi, fibrele poliesterice modificate cu proprietăți coloristice și hidrofile, firele și fibrele poliamidice obținute prin filare bicomponentă, sau a unor noi tipuri de polimeri pentru fibre acrilice cu diferite proprietăți (hidrofilie, contractabilitate, inflamabilitate redusă) reprezintă numai cîteva din produsele noi propuse pentru perioada 1976—1980.

La nivelul anului 1980, producția de fire și fibre sintetice va atinge 15 kg pe locuitor. Ne vom apropia astfel de producția unor țări dezvoltate, care este astăzi de ordinul a 9—15 kg pe locuitor.

Dezvoltarea pe scară largă a chimiei de sinteză fină și a produselor de mic tonaj rămîne una din sarcinile principale pentru perioada următoare ținînd seama de marile posibilități pe care le prezintă structurile chimice de a obține materiale de înaltă utilitate și cu o eficiență ridicată.

Luîndu-se în considerare factorii principali care acționează în dezvoltarea celor mai însemnate sectoare beneficiare, industria chimică va asigura în 1976—1980 un nomenclator variat de produse, cu proprietăți tinctoriale îmbunătățite, care la nivelul anului 1980 va acoperi necesarul industriei textile în proporție de 76—77%, comparativ cu 60% astăzi.

Un accent deosebit se va pune pe asimilarea coloranților de dispersie, cationici și pigmenți textili care servesc la vopsirea sau imprimarea suporturilor textile sau de fibre chimice, ceea ce va permite acoperirea în procent sporit a necesarului industriei chimice.

Pentru dezvoltarea auxiliarilor textili, a căror producție se va dubla, s-au prevăzut asimilări de produse necesare unor domenii principale, cum sînt: accelératori pentru vopsirea fibrelor poliesterice, produse de egalizare pentru fibrele poliamidice și poliacrilonitrilice, produse de încleiere sintetice, lianți pentru imprimarea cu pigmenți și altele.

Indicațiile documentelor Congresului al XI-lea privind dezvoltarea accentuată a producției de medicamente, extinderea gamei de sortimente obținute prin sinteză și biosinteză, a unor produse cu efect terapeutic ridicat și spectru larg de acțiune, precum și valorificarea extractelor din plante medicinale și a celor din subproduse animaliere vizează obținerea unor noi medicamente, care să asigure completarea și diversificarea nomenclatorului de produse existente în țară, valorificarea continuă a bazei de materii prime de origină vegetală, animalieră și a noilor substanțe chimice sintetizate de industria chimică de bază.

În concordanță cu aceste tendințe, în perioada 1976—1980 producția de medicamente se va dubla, urmînd a se asimila circa 80 de noi substanțe medicamentoase (din care 30 de uz veterinar) și 150—200 specialități farmaceutice.

Cataliza reprezintă, mai ales azi cînd criza de materii prime se accentuează continuu, unul din domeniile cele mai importante ale chimiei și ingineriei chimice și unul din factorii care condiționează dezvoltarea întregii industrii chimice.

Activitatea deosebită a catalizatorilor care asigură o valorificare maximă a materiilor prime, respectiv o eficiență economică ridicată, determină ca în perioada 1976—1980 ponderea acestora să crească cu 80%, iar industria noastră chimică să utilizeze peste 100 tipuri de catalizatori. Dintre aceștia, o parte se fabrică încă de pe acum sau se vor introduce treptat în producție.

Pînă în anul 1980 urmează să se încheie experimentarea industrială, precum și realizarea instalațiilor de mare capacitate în vederea punerii în funcțiune a unor unități moderne de producere a hîrtiei foto și peliculei de film alb—negru și color,

Bazele dinamicii de dezvoltare

Dezvoltarea multilaterală și într-un ritm susținut a industriei chimice din țara noastră este — așa cum am mai subliniat — rezultatul efortului de investiții efectuat, el crescînd an de an și ocupînd o pondere din ce în ce mai mare în volumul total de investiții industriale.

De altfel, documentele Congresului al XI-lea menționează că « ramurile energetică, metalurgică, construcții de mașini și chimie vor primi împreună aproximativ 70% din totalul investițiilor alocate industriei ».

Investițiile de peste 90 miliarde lei prevăzute pentru viitorul cincinal, respectiv o dată și jumătate mai mult decît în perioada 1971—1975, vor asigura punerea în funcțiune a peste 400 noi capacități.

În afară de dezvoltarea multora dintre unitățile existente, se vor construi noi combinate: de îngrășăminte pe platformele de la Bacău, Bechet-Dolj și Satu-Mare; de poliolefine la Timișoara, Teleajen și Năvodari; de fire și fibre sintetice la Cîmpulung Muscel, Roman, Vaslui, Buzău și Corabia; de prelucrare a maselor plastice înlocuitoare de metal, lemn, piei naturale și materiale de construcții la Focșani, Năsăud, Miercurea-Ciuc, Covasna, Vălenii de Munte. Alte obiective ale industriei chimice vor fi ridicate în noul cincinal la Botoșani, Drobeta—Turnu-Severin, Zalău, Giurgiu, Calafat, Odorhei, etc..

Cercetarea în industria chimică

Revoluția tehnologică contemporană a realizat schimbări structurale în tehnologiile de fabricație a numeroase produse industriale ceea ce a condus la creșterea considerabilă a eficienței economice.

În domeniul tehnologiei chimice, aceasta a permis ca în ultimii ani să se asigure reînnoirea producției într-un timp mult mai scurt față de trecut, inteligența românească afirmîndu-se din ce în ce mai mult în țară și peste hotare.

Așa cum s-a subliniat și în Raportul tovarășului Nicolae Ceaușescu la Congresul al XI-lea al P.C.R.: « Pornind de la considerentul că societatea socialistă multilateral dezvoltată nu se poate realiza decît pe baza celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii contemporane, partidul a acordat și acordă o atenție deosebită dezvoltării activității de cercetare ».

Aceste preocupări au fost reliefate în mod deosebit la Conferința națională a cadrelor din cercetare și proiectare, cu care ocazie s-a făcut o amplă analiză a activității cercetării și proiectării din țara noastră și s-au stabilit liniile directoare pentru o perioadă de lungă durată.

Programul de cercetare în chimie pentru cincinalul 1976—1980 a fost expus în cuvîntarea rostită în deschi-

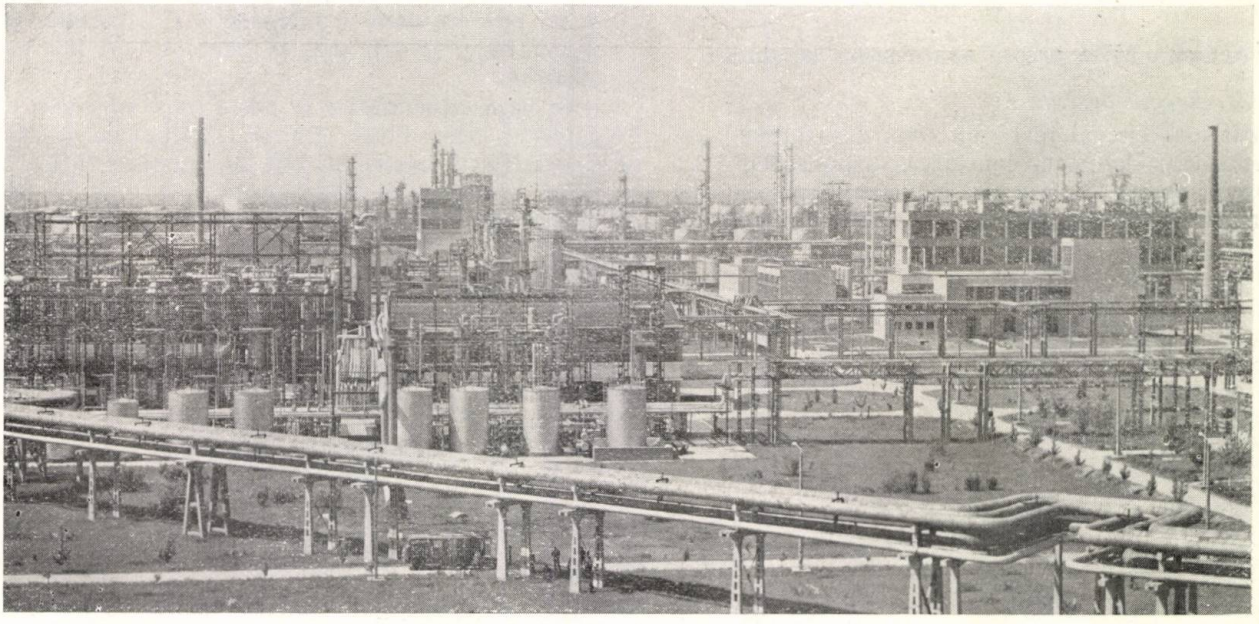
derea lucrărilor Secțiunii pentru cercetare științifică și proiectare din cadrul lucrărilor Congresului al XI-lea al P.C.R., de către tovarășa acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, director general al Institutului central de cercetări chimice, care a prezentat liniile directoare ale cercetării chimice, arătînd că, față de ritmul înalt de dezvoltare a industriei chimice și în cincinalul următor, « Institutul central de cercetări chimice își propune să-și concentreze toate forțele în vederea soluționării unor probleme de mare importanță pentru economia națională și introducerii lor în producție în cincinalul următor și unele după 1980. Pe prim plan vom pune valorificarea materiilor prime și resurselor proprii, crearea de noi materiale și înlocuitori sintetici. . .».

Astfel, în industria chimică urmează să se aplice pînă în 1980 30% din totalul tehnologiilor noi și perfecționate pe întreaga economie. Pentru aceasta, cercetarea științifică este axată cu prioritate pe elaborarea unor tehnologii pentru producerea gazelor sintetice și a unor surse noi de energie de natură chimică; elaborarea de noi procedee tehnologice de o înaltă eficiență tehnică și economică, care să ducă la obținerea unor produse calitativ superioare, concomitent cu reducerea consumului de materiale și energie; intensificarea cercetării științifice în domeniile moderne ale științei și tehnologiei pentru producerea de noi sortimente de cauciuc sintetic, fire și fibre cu calități superioare, tipuri noi de polimeri și copolimeri, îngrășăminte complexe organominerale, noi tipuri de antidăunători, biostimulatori, detergenți și medicamente, obținerea de metale pure și rare, elaborarea unor tehnologii noi de prelucrare primară și secundară a țițeiului; extinderea cercetării în domeniul protecției anticorosive și al tratării chimice a apei; valorificarea chimică a unor materii prime naturale indigene sau a unor produse și deșeuri din industrie; realizarea unor produse noi care vor înnobila materiile prime (textile, pielărie etc.). Ca urmare, circa 85% dintre tehnologiile necesare obiectivelor industriale ce urmează a se construi vor fi asigurate prin cercetări proprii sau de reproducere, prin îmbunătățirile ce vor fi aduse în cadrul unităților din industria chimică, încît acest procent de 85% realizat prin inteligență românească va duce la o reducere substanțială a importurilor de know-how-uri.

★

Succinta prezentare a sarcinilor ce revin industriei chimice în acest ultim an al cincinalului și pentru perioada 1976—1980 demonstrează încă o dată eficiența și dimensiunile chimiei, ramură de bază armonios integrată în ansamblul economic și social al țării noastre.

Sîntem încredințați că lucrătorii din industria chimică, al căror aport a fost și rămîne și în viitor remarcabil, vor contribui cu rezultatele lor la succesul îndeplinirii sarcinilor ce rezultă din Documentele Congresului al XI-lea, documente de însemnătate teoretică și practică excepțională pentru înfăptuirea societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintarea țării noastre spre comunism.



Combinatul petrochimic Brazi — vedere parțială.

ILIE LUPȘA

Cercetări privind reacțiile 2-aminoetanolului cu oxazolonele. Produși de reacție bilaterală

D.C. 547.787:547. 262

The reaction of four unsaturated oxazolones (I) with monoethanolamine (MEA) has been studied in different reaction conditions. Either in excess of MEA or in inert solvents, the unsaturated compounds I with MEA afford 2-hydroxyethylamides III, as the single isolated monocoupling products. This indicates the preferential nucleophilic attack of the aminic nitrogen of the MEA. In DMF in presence of KOH, at a molar radio I: MEA = 2:1, amidoesters IV are formed, corresponding to a bilateral coupling both at nitrogen and oxygen in MEA. The same products can be obtained from the preformed 2-hydroxyethylamides III with unsaturated oxazolones I. The latter procedure has also enabled the synthesis of the non-symetric amidoesters V. The characterization of the amidoesters by ir-spectra is also discussed.

În lucrările anterioare [1,2] au fost prezentați produșii de reacție unilaterală III ai 2-aminoetanolului (monoetanolamina = MEA) II, rezultați prin atacul nucleofil al grupării aminice asupra oxazolonelor I, și datele referitoare la structura și cinetica lor de formare.

În această notă se vor prezenta produșii de reacție bilaterală, cu structura de tip IV, se va face o prezentare teoretică de ansamblu a posibilităților de reacție a MEA cu oxazolonele, precum și a rezultatelor cercetărilor efectuate în acest sens.

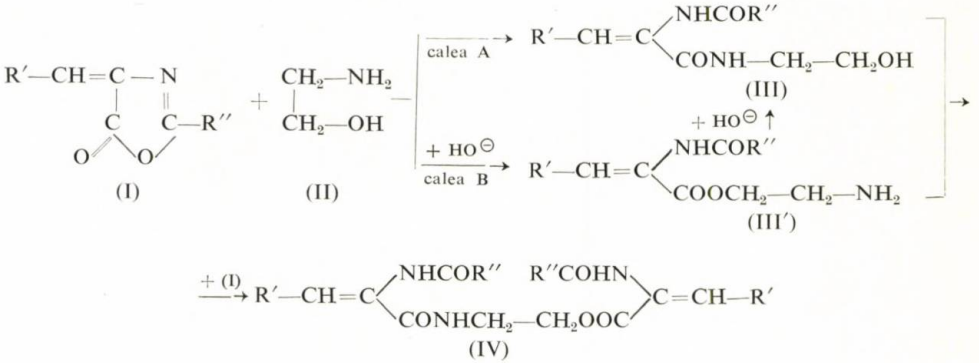
1. Acțiunea MEA asupra oxazolonelor nesaturate

1.1. *Reacții posibile*

Abordată, inițial, mai mult empiric și formal, problema deschiderii oxazolonelor sub acțiunea MEA s-a dovedit, pe parcurs, a fi ceva mai complicată, datorită caracterului bifuncțional (amină și alcool) al acesteia.

O analiză, sub aspect teoretic general, a datelor din literatură [3—7] privind problema deschiderii alcoolitice și aminolitice a oxazolonelor a dus la formarea unei imagini asupra particularităților de comportare a MEA în reacție cu acestea. Ele arată că atît aminele, cît și alcoolii reacționează cu oxazolonele formînd amidele, respectiv esterii, alfa-acilaminoacizilor corespunzători oxazolonelor în cauză. Dar marea diferență de nucleofilie dintre cele două funcțiuni face ca aminoliza să poată avea loc direct, pe cînd alcooliza oxazolonelor nesaturate să nu se poată produce decît în prezența unui catalizator (de regulă bazic [3—7]) sau, în cîteva cazuri [8], prin încălzire.

Pe baza celor arătate se poate trage concluzia că, datorită celor două grupări funcționale (—NH_2 și —OH) cu reactivități atît de deosebite, MEA ar putea reacționa cu oxazolonele nesaturate în felul indicat în schema 1:



Schema 1.

— în exces de MEA și în lipsa oricărui catalizator, singura aptă să reacționeze ar fi gruparea $-NH_2$, generînd hidroxietilamidele de tipul III (calea A);

— în prezența unei baze puternice (ca, de exemplu, anionul HO^-), capabilă să catalizeze atacul nucleofil al alcoolului (prin intermediul anionului 2-aminoetoxidic), apare probabil ca reacția să poată decurge paralel și pe calea B, așadar în sensul formării esterului 2-aminoetilic III′. Produsul III′, chiar dacă s-ar forma, nu ar putea persista în sistem pentru a fi izolat, deoarece, datorită mediului bazic în care ia naștere, ar suferi o reacție de migrare [9, 10] a radicalului acilic de la O la N, trecînd astfel tot în III;

— în cazul unui exces de oxazolonă față de MEA și în cataliză bazică, poate lua naștere și produsul de atac nucleofil bilateral IV, fie direct, fie prin intermediul lui III sau, eventual, al lui III′.

1.2. *Determinarea condițiilor de formare a produșilor III și IV*

Pentru verificarea valabilității acestor premise s-au efectuat cercetări experimentale în vederea determinării condițiilor de formare a celor trei produși (III, III′ și IV).

Ca factori care ar putea condiționa mersul reacției au fost urmăriți:

— prezența sau absența unui solvent străin;

— natura solventului;

— temperatura;

— intervenția unei catalize bazice susceptibile să influențeze reacția de alcooliză;

— raportul molar al reactanților.

Tot cu scopul de a influența procesul de alcooliză, în sensul unei eventuale favorizări a formării 2-aminoetilesterilor III′, în locul MEA au fost folosiți doi derivați ai săi:

— produsul de deprotonare:

$$H_2N—CH_2—CH_2O^-]\ Na^+,$$

în care funcția alcoolică este activată;

— produsul de protonare:

$$HOCH_2—CH_2—\overset{+}{N}H_3]\ Cl^-,$$

în care, prin blocarea grupării aminice, se activează, în mod indirect, cea alcoolică.

Rezultatele acestor cercetări sînt următoarele:

a. MEA reacționează cu oxazolonele la simpla amestecare, deci chiar în lipsa oricărui dizolvant; reacția este exotermică și rapidă.

În absența unui dizolvant inert, condiția de reacție în care raportul molar oxazolonă/MEA să fie de 2/1 nu poate fi realizată din cauza volumului prea mic de MEA care nu ajunge să se amestece cu toată oxazolona.

În situație inversă — de fapt în condițiile unui exces considerabil de MEA față de raportul molar 1/2 — se formează 2-hidroxietilamidele III.

b. În soluție de diverși dizolvanți: alcool metilic sau etilic, dioxan anhidru, benzen, toluen, cloroform, acetonă, dimetilformamidă (DMF), oricare ar fi raportul molar și temperatura la care este condusă reacția, se formează numai 2-hidroxietilamidele III.

c. În mediu de DMF ușor alcalină (KOH 1—2%), la temperatura ordinară, folosind un raport molar oxazolonă/MEA de 1/1, se formează tot produșii III, dar la un raport de 2/1 rezultă produșii de reacție bilaterală ai MEA — amidoesteri — cu structura IV. Produșii IV se mai formează și la tratarea oxazolonelor cu 2-hidroxietilamidele III, în aceleași condiții.

d. Folosind ca reactant preformat 2-aminoetoxidul de sodiu (în locul MEA) în mediu de toluen, la temperatura ordinară, acesta nu a reacționat, iar la încălzire toată masa de reacție s-a rezinificat.

e. Folosind ca reactant clorhidratul — MEA, în mediu de etanol, acesta nu a reacționat nici la rece, nici la cald.

În concluzie, MEA nu formează cu oxazolonele nesaturate decît compușii III și IV, generarea unuia sau a celuilalt depinzînd de condițiile arătate.

1.3. *Produșii de reacție bilaterală IV*

1.3.1. Obținere

Ținînd seamă de premisele teoretice (formulate în paragraful 1.1.), cît și de experiența cîștigată cu ocazia preparării 2-hidroxietilamidelor (III), MEA a fost lăsat să reacționeze cu oxazolonele, în raport molar 1/2, într-o soluție ușor alcalină de DMF, la temperatura camerei, și s-au format produșii de reacție bilaterală (IV).

Tabela 1

PRODUȘII DE TIPURILE (IV) ȘI (V)

Simbol numeric	R ; R1 (formula moleculară)	P.t., °C	M		C %		H %		N %		Cl %	
			calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
IVa	$R' = R'' = C_6H_5—$ ($C_{34}H_{29}O_5N_3$)	145	559	471	73,00	72,18	5,19	6,15	7,51	8,00	—	—
IBb	$R' = R'' = 4—CH_3—O—C_6H_4—$ ($C_{36}H_{33}O_7N_3$)	183	619	608	69,72	—	5,31	—	6,78	7,12	—	—
IVc	$R' = R'' = 2—Cl—C_6H_4—$ ($C_{34}H_{27}O_5N_3Cl_2$)	120	628	550	65,00	64,60	4,30	4,96	6,69	7,02	11,30	10,60
IVd	$R' — R'' = 4—ClC_6H_4—$ ($C_{34}H_{27}O_5N_3Cl_2$)	176	628	584	65,00	—	4,30	—	6,69	7,00	11,30	11,15
Va	$R' = C_6H_5$; $R'' = 4—CH_3—O—C_6H_4—$ ($C_{35}H_{31}O_6N_3$)	154	589	612	71,30	—	5,26	—	7,13	7,45	—	—
Vb	$R' = 4—CH_3—O—C_6H_4$; $R'' = C_6H_5—$ ($C_{35}H_{31}O_6N_3$)	162	589	525	71,30	—	5,26	—	7,13	6,97	—	—
Vc	$R' = C_6H_5$; $R'' = 2—ClC_6H_4—$ ($C_{34}H_{26}O_5N_3Cl$)	135	593,5	618	67,06	66,82	4,37	5,08	7,07	7,39	5,98	6,45
Vd	$R' = 2—ClC_6H_4$; $R'' = C_6H_5—$ ($C_{34}H_{26}O_5N_3Cl$)	127	593,5	524	67,06	—	4,37	—	7,07	7,51	5,98	6,18

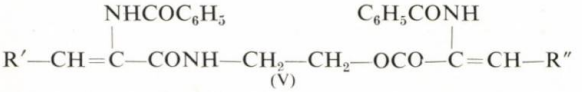
Aceiași produși au fost obținuți și în etape, lăsînd să reacționeze 2-hidroxietilamidele (III) cu o nouă moleculă de oxazolonă, în condițiile arătate.

Produșii (IV), obținuți pe cele două căi, sînt identici, așa cum arată atît punctul de topire mixt, cît și analizele elementare.

Faptul că produșii de tipul (IV) pot fi obținuți în două etape distincte are dublă însemnătate:

— confirmă natura transformării ce are loc în prima etapă, și anume valabilitatea constituției intermediarului (III), izolabil ca atare, alături de celelalte reacții de acilare [10];

— permite obținerea unor combinații mixte (V), pe calea unui procedeu în două etape, în care amidarea MEA este făcută cu o oxazolonă, iar esterificarea cu alta:



Produșii de tipurile (IV) și (V) însoțiți de datele lor analitice sînt prezentați în tabela 1.

1.3.2. Structura

Pentru confirmarea structurii produșilor sintetizați a fost înregistrat spectrul în I.R. al compusului IV-a (tabela 1), prezentat în figura 1, ale cărui benzi caracteristice, cuprinse în tabela 2, evidențiază atît vibrațiile datorate grupării de α-benzoilaminocinamamidă N-substituită, cît și cele datorate grupării de ester al aceluiași acid.

Ținînd seama, pe de o parte, de datele aduse de spectrul în I.R. prezentat, iar pe de alta de cele referitoare la conformația MEA, furnizate de literatura de specialitate [11, 12], și de considerațiile făcute [2] asupra structurii cîtorva amide și esteri ai acelorași acizi, se poate aprecia că, în cazul produșilor de tip IV sau V, nu subsistă efectiv decît cele patru alternative conformaționale redate prin proiecții Newman în figura 2.

Două din aceste conformații apar la nivelul legăturii amidice, iar două la nivelul celei esterice, în care, pentru simplitate, restul omega — (benzoilamino) — stirilic din acest acid a fost notat cu BAS.

2. Partea experimentală

2.1. *Sinteza 2-hidroxietilamidelor III*

a. În absență de dizolvant

0,5 g oxazolonă se omogenizează cît mai intim cu aproximativ 5 ml MEA și se lasă să reacționeze 10—15 min; reacția este ușor exotermă și este însoțită de o deschidere a culorii. Produsul brut rezultat se spală cu apă pînă la îndepărtarea totală a excesului

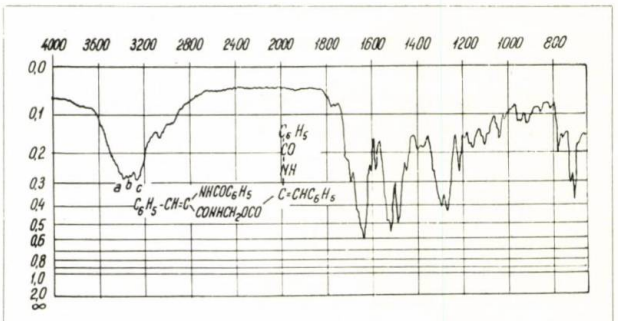


Fig. 1

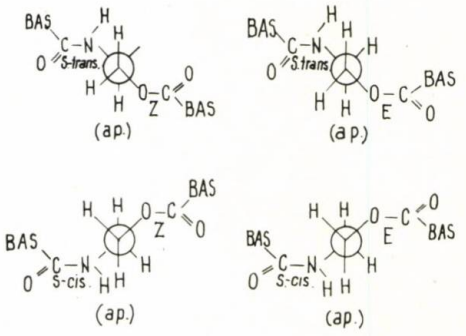


Fig. 2.

de MEA (MEA are reacție alcalină) și se recristalizează din Et—OH sau Me—OH.

b. În prezența unui solvent inert

În 10—15 ml sol. de MEA 5%, în următorii solvenți: Me-OH, Et-OH, DMF, dioxan, benzen, cloroform, acetonă, se dizolvă prin agitare continuă aproximativ 1 g oxazolonă și se lasă să reacționeze la temperatura camerei 20—30 min. În acest timp, în unele cazuri, 2-hidroxietilamidele formate cristalizează, putînd fi astfel scoase din sistem prin filtrare. Cristalizarea este în funcție atît de felul dizolvantului, cît și de natura oxazolonei. Acolo unde produsul nu cristalizează imediat se procedează fie la îndepărtarea solventului, în cazul în care este suficient de volatil, fie la precipitarea lui prin adaos de apă. Pentru purificare produsul brut se tratează după cum s-a arătat.

Din punct de vedere preparativ, cel mai eficace dintre solvenți s-a dovedit a fi Et—OH.

2.2. *Sinteza produșilor de tip (IV)*

a. Prin reacția MEA cu oxazolonele în raport molar 1/2

În 10 ml DMF, în care s-au dizolvat (la rece) 0,2 g NaOH, se aduc 10 m moli MEA (amestecul

Tabela 2

BENZI ÎN I.R. (cm^{-1}) CARACTERISTICE COMPUSULUI IV

— $NHCOC_6H_5$			— CONH —			— COO —		HC = C
(I) νCO	(II) νCN+ δNH	νNH	(I) νCO	(II) νCN+ δNH	νNH	νC=O	νC=O	νC=C
1 640	1 520	3230[c] 3330[b]	1 620	1 495	3 390[a]	1 710	1 270	1 580

se omogenizează) și 20 m moli oxazolonă. Se agită pînă la completa dizolvare a oxazolonei, se lasă încă 20—30 min la temperatura camerei, după care se toarnă totul în 80—100 ml apă, cînd produsul format precipită.

Se filtrează la vid, spălînd cu multă apă și se recristalizează din Et—OH.

b. Prin reacția 2-hidroxietilamidelor III cu o nouă moleculă de oxazolonă

În 10 ml DMF, alcalinizată, se dizolvă mai întîi 10 m moli 2-hidroxietamidă III, apoi 10 ml moli de oxazolonă, după care procedura se repetă ca la punctul *a*.

2.3. *Sinteza produșilor de tip (V)*

Se procedează ca la punctul *b*, dizolvînd mai întîi hidroxietilamida corespunzătoare unei oxazolone, apoi cea de-a doua oxazolonă.

2.4. *Încercări de obținere a 2-aminoetilesterilor III'*

a. Folosind 2-aminoetoxidul de sodiu

În 10 ml toluen s-au adus aproximativ 1 g 2-aminoetoxid de sodiu și 0,5 g oxazolonă. Amestecul s-a agitat cu întrerupere aproximativ 8 ore, fără a se observa nici o reacție. La încălzire, toată masa s-a rezinificat.

b. Folosind clorhidratul MEA

În 10 ml Et—OH s-au dizolvat aproximativ 2 mmoli clorhidrat-MEA și 1 mmol oxazolonă. Amestecul a fost lăsat la început să reacționeze la temperatura camerei 24 de ore, dar nu s-a produs nici o reacție, apoi a fost încălzit la reflux 6 ore, rezultatul fiind tot negativ.

Spectrul în I.R. a fost înregistrat, în pastilă de KBr, cu un spectrograf Perkin-Elmer model 700, iar determinările de masă moleculară s-au făcut prin metoda Rast.

Concluzii

1. În exces de MEA față de oxazolone, atît în prezența, cît și în absența unui dizolvant, se formează numai 2-hidroxietilamidele (III).
2. La un raport molar MEA/oxazolonă = 1/2 și în prezența unui catalizator bazic, se formează produsele de reacție bilaterală (IV).
3. Toate încercările de a obține 2-aminoetilesterii (III) au dus la rezultate negative.
4. Spectrele în I.R. confirmă structurile propuse pentru produșii de tip (III) și (IV) sintetizați.

Bibliografie

1. Vanghelovici, M., Lupșa, I., Bilegan, C. și Muste, A. Stud. și cercet. și. chim. **VI**, nr. 3—4, 1959, p. 103.
2. Lupsa, I. Șt. Bilegan, C. Rev. Chim. **25** nr. 2, 1974, p. 95.
3. Carter. E. H. Org. Reactions **3**, 1946, p. 206.
4. Cornforth, J. W. The Chemistry of Penicillin Princeton University Press, 1949, p. 730.
5. Baltazzi, E. Quart. Rev. Chem. Soc. **9**, 1955, p. 150.
6. Cornforth, J. W. Heterocyclic compounds R. C. Elderfield, V. New-York. 1957 p. 298.
7. Filler, R. T. „Advances in heterocylic chemistry" Editor A. R. Katritzky, vol. 4 Acad. Press New-York, 1965 p. 75.
8. Lupșa, I., Rev. Chim. **25**, nr. 7, 1974, p. 525.
9. Hansen, B. Acta Chem. Scand. **17**, nr. 5, 1963, p. 1307.
10. Lupșa, I., Bilegan, C., Vanghelovici, M. Rev. Chim. **23**, nr. 11, 1972, p. 660.
11. Roos de M. A., Barker, A. G. Rec. Trav. Chim. **81**, 1962, p. 219.
12. Krueger, P. J., Mette, D. N. Can. J. Chem. **43** nr. 11, 1965, p. 2 970.

brevete

PROCEDEU PENTRU RAFINAREA ULEIURILOR MINERALE

BREVET Nr. 53106

Procedeul pentru rafinarea uleiurilor minerale prin extracție cu solvenți este caracterizat prin aceea că, în scopul îndepărtării hidrocarburilor cu caracter aromatic pronunțat și a altor compuși dăunători, se face extracția la o temperatură de maximum 150°C, în amestec de acetonă și apă, conținutul de apă al acetonei fiind de maximum 20%.

După tratarea uleiului cu acetonă, extracția are loc în contracurent în coloane obișnuite cu umplutură, cu discuri rotative sau în oricare alte dispozitive de extracție lichid-lichid.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— domeniu larg de aplicare, în fabricarea diverselor tipuri de uleiuri;

— contactare ușoară cu materia primă și separarea simplă a fazelor rafinat și extract;

— eliminarea solventului din rafinat și extract prin spălare cu apă sau prin distilare la temperaturi moderate fără pericol de descompunere și formare de produși corosivi sau rășinoși;

— toxicitate redusă.

Dosar OSIM nr.: 62955
Data înregistrării: 01.04. 1970
Data publicării: 18.06. 1973
AUTORI:
Dr. ing. Gheorghe Rădulescu

Int. cl.: 10 g 21/14
Cl.: 23 c 2/01
C.Z.U.: 665. 54
TITULAR:
Rafinăria Ploiești

PROCEDEU DE FABRICARE A MONOXIDULUI DE AZOT DE ÎNALTĂ PURITATE.

BREVET Nr. 56586

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a monoxidului de azot de înaltă puritate, prin reducerea acidului azotic cu cărbune.

Procedeul constă în reducerea soluției apoase de acid azotic cu o concentrație pînă la 50%, prin fierbere sub reflux total sau parțial, în amestec cu cărbune, monoxidul de azot rezultat separîndu-se din gazele efluente prin absorbție selectivă în soluții de sulfat feros.

Monoxidul de azot rezultat după desorbție are o puritate avansată, care permite utilizarea acestuia la fabricarea cauciucului nitrozo, a dimetilhidrazinei din dimetilamină, a ciclohexanonoximei prin nitrozarea ciclohexanului, hidroxilaminei prin procedeul catalitic în suspensie, precum și în alte procese industriale în care este necesar NO de înaltă puritate.

Avantajele procedeului conform invenției sînt următoarele:

— asigură obținerea unui produs de înaltă puritate;

— utilizează materii prime ușor accesibile;

— se obține într-o instalație și în condiții ușor de realizat.

Dosar OSIM nr. 60636
Data înregistrării: 26.07. 1969
Data publicării: 15.03. 1974
AUTORI:
Ing. Cornel-Constantin Rotaru
Ing. Magda Bălan

Int. cl.: C 01 b 21/24
Cl.: 12 i 21/24
C.Z.U.: 661.6
TITULAR:
Combinatul de fibre sintetice-Săvinești

ROMANIȚA DOBRE
IOSIF DRIMUȘ

Săruri ale ciclohexilaminei
II. Carbonat, azotit și cromați*

Carbonatul și azotitul de ciclohexilamină se utilizează într-o măsură restrînsă ca inhibitor volatil de coroziune. Cromații de ciclohexilamină, deși au proprietăți anticorosive remarcabile și sînt utilizați pe scară largă, în anumite cazuri datorită toxicității cromului hexavalent există rețineri asupra lor.

Sărurile respective, ale căror proprietăți fizice constituie obiectul acestei lucrări, au fost sintetizate prin metodele descrise de autori*, literatura de specialitate preocupîndu-se, în special, de utilizarea empirică a acestora și, mai puțin, de caracterizarea lor.

Date experimentale

Sărurile de ciclohexilamină sînt cunoscute în literatură [1—15]. Deoarece în majoritatea cazurilor, în literatură sărurile respective nu sînt caracterizate din punct de vedere fizic, datele ce vor fi prezentate pot fi considerate a avea valoarea unor constante fizice, cu atît mai mult, cu cît puritatea substanțelor folosite este destul de ridicată, așa cum rezultă din datele analitice înscrise în tabela 1.

S-au executat determinări asupra următoarelor proprietăți:

1. Solubilitatea.
2. Densitatea soluțiilor apoase.
3. Punctul de topire.
4. *p*H-ul soluțiilor apoase.
5. Indicii de refracție pentru soluții apoase.

1. *Determinări de solubilitate*

S-au executat următoarele tipuri de determinări:
a) în solvenți puri;
b) în amestecuri de solvenți;
c) în apă, în funcție de temperatură.

a. Determinările de solubilitate în solvenți puri s-au executat prin metodele clasice [16], valorile fiind date în tabela 2, ele constituind rezultatul a trei determinări.

Din datele experimentale se observă că cea mai scăzută solubilitate o au aceste substanțe în solvenții cu caracter aromatic, aceasta datorită, probabil, faptului că ele se prezintă sub forma unor săruri cu caracter ionic. Toți solvenții care au posibilitatea de a forma legături de hidrogen și care sînt capabili să dezvolte forțe de solvatare puternice reușesc să învingă forțele electrostatice din rețea și să asigure astfel dizolvarea substanței. În această categorie de solvenți se includ: apa, metanolul, etanolul și toți alcoolii alifatici inferiori.

Tabela 1

Substanța	Azot aminic Total %		Azot aminic Primar %		Azot total Kjeldahl %		A %	
	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat
Carbonat de ciclohexilamină (1)	10,72	10,77	10,62	10,77	10,96	10,77	16,74	16,92
Azotit de ciclohexilamină (2)	9,45	9,59	9,31	9,59	19,34	19,18	31,31	31,50
Cromat acid de ciclohexilamină (3)	6,26	6,45	6,15	6,45	6,67	6,45	23,73	23,95
Cromat neutru de ciclohexilamină (3)	8,64	8,86	8,54	8,86	9,03	8,86	16,33	16,45

[1] Valorile analitice sînt rezultatul mediei a 3 date experimentale.
[2] *A* % reprezintă: poziția *1* CO_2 %, poziția *2* NO_2% și poziția *3* Cr %.

Tabela 2

Substanța	Solubilitatea, g substanță la 100 ml solvent						
	apă	acetonă	benzen	toluen	metanol	etanol	*o*-xilen
Carbonat de ciclohexilamină	25,1	1,7	2,3	2,7	23,0	20,2	3,0
Azotit de ciclohexilamină	3,7	0,8	0,04	*	28,0	11,3	*
Cromat acid de ciclohexilamină	9,0	12,0	*	3,0	15,0	18,0	7,0
Cromat neutru de ciclohexilamină	6,3	14,2	*	*	10,2	12,0	3,3

* Indică faptul că substanța respectivă este foarte puțin solubilă în solventul respectiv

* Nota I a apărut în Revista de chimie, 25, nr. 11, 1974.

Tabela 3

Substanță	Solvent A în B	Solubilitate, g substanță/100 ml solvent								
		% volumice A în amestec								
		0	20	25	33,3	50	66,7	75	80	100
Carbonat de ciclohexilamină	Apă în acetonă	1,7	6,4	7,3	9,5	13,3	17,2	19,2	20,3	25,1
	Etanol în apă	25,1	24,4	24,3	23,7	22,7	21,3	21,0	20,9	20,2
	Xilen în benzen	2,3	2,2	2,4	2,5	2,7	2,8	3,0	3,1	3,0
Azotat de ciclohexilamină	Apă în acetonă	0,8	2,3	1,7	1,4	2,3	2,9	3,4	5,1	3,7
	Etanol în apă	3,7	5,2	5,6	6,2	7,5	8,8	9,4	9,6	11,3
	Metanol în apă	3,7	8,6	9,8	11,8	15,8	19,9	21,9	23,1	28,0
Cromat acid de ciclohexilamină	Apă în acetonă	12,0	17,1	16,2	13,5	11,0	7,8	6,1	4,2	9,0
	Metanol în apă	9,0	9,7	10,5	11,2	12,0	13,0	16,4	19,3	15,0
	Xilen în toluen	3,0	3,7	4,0	4,8	5,3	5,8	6,0	6,4	7,0
Cromat neutru de ciclohexilamină	Apă în acetonă	14,2	13,0	12,5	10,8	10,2	8,9	7,8	7,3	6,3
	Metanol în apă	6,3	6,1	6,8	7,3	8,2	9,1	9,5	10,0	10,2
	Xilen în toluen	*	0,8	1,4	1,8	2,1	2,0	2,8	3,1	3,3

* Reprezintă o solubilitate foarte scăzută a substanței în solventul respectiv.

Sărurile respective de ciclohexilamină se pot utiliza, printre altele, sub forma unor soluții, cu care se pensulează obiectul de protejat, sau sub forma adaosurilor la vopsele sau la hîrtiile de ambalaj [17—19]. Indiferent de modul lor de folosire, cunoașterea solubilității lor este indispensabilă pentru adoptarea unei tehnici adecvate de utilizare.

b. Determinările de solubilitate în amestecuri de solvenți s-au efectuat pentru a se putea urmări modul în care influențează interacțiunea dintre doi solvenți asupra capacității de dizolvare. Datele experimentale obținute sînt prezentate în tabela 3.

Valorile obținute arată că solubilitatea acestor substanțe în amestecuri de solvenți este cu mult mai ridicată decît în solvenți puri. De obicei, studiul a fost astfel condus, încît amestecurile au fost executate din acei solvenți ale căror valori de solubilitate inițial erau cele mai ridicate sau cele mai scăzute. Se observă că cu cît crește în amestec cantitatea din solventul care asigură cea mai mare solubilitate, cu atît este mai mare și masa substanței dizolvate. În urma acestor date experimentale s-a ajuns la concluzia că, în cazul diferitelor utilizări preconizate pentru sărurile de ciclohexilamină, este bine să se folosească pentru dizolvarea lor solvenți în amestec, aceasta bineînțeles în limitele impuse de tehnologia respectivă.

c. Sărurile de ciclohexilamină se utilizează ca inhibitori volatili de coroziune la diferite temperaturi; din acest motiv, este necesar să se cunoască modul în care variază solubilitatea cu temperatura. Studiul s-a executat asupra soluțiilor apoase, deoarece în majoritatea cazurilor problemele de coroziune atmosferică apar în medii în care umiditatea depășește valorile normale. Datele experimentale referitoare la variația solubilității cu temperatura sînt înscrise în figurile 1 a-c.

Valorile obținute arată că solubilitatea crește cu temperatura și, deci, căldura de solubilizare este negativă, adică practic se absoarbe căldură în procesul de dizolvare. Determinările executate au avut în vedere utilizarea unor maxime de temperaturi, cu 10—30°C inferioare punctului de topire a substanței.

2. *Determinarea densității soluțiilor apoase ale sărurilor de ciclohexilamină*

Sărurile de ciclohexilamină au fost solubilizate în apă, deoarece sub forma soluțiilor apoase se întîlnesc cel mai des, atît în cazul utilizării lor, cît și al acțiunii ca inhibitori volatili. Determinările de densitate s-au executat prin intermediul unei balanțe Mohr-Westphal [20], la o temperatură constantă de 25°C. Datele experimentale obținute sînt trecute în figurile 2 a-d.

Valorile obținute arată că, în general, densitatea are o creștere relativ mică cu variația concentrației și ele permit să se poată stabili concentrația unei soluții, în cazul în care sarea de ciclohexilamină este utilizată ca inhibitor de coroziune pentru medii apoase.

Se observă că, în comparație cu densitatea apei la 25°C, densitatea sărurilor de ciclohexilamină studiate în această lucrare scade simțitor. Acest fapt a fost înregistrat și în cazul boraților și fosfaților de ciclohexilamină și a fost explicat în nota I.

3. *Determinarea punctului de topire*

Punctul de topire s-a determinat prin metode clasice, iar datele experimentale, care sînt înscrise în tabela 4, permit să se tragă concluzia că aceste

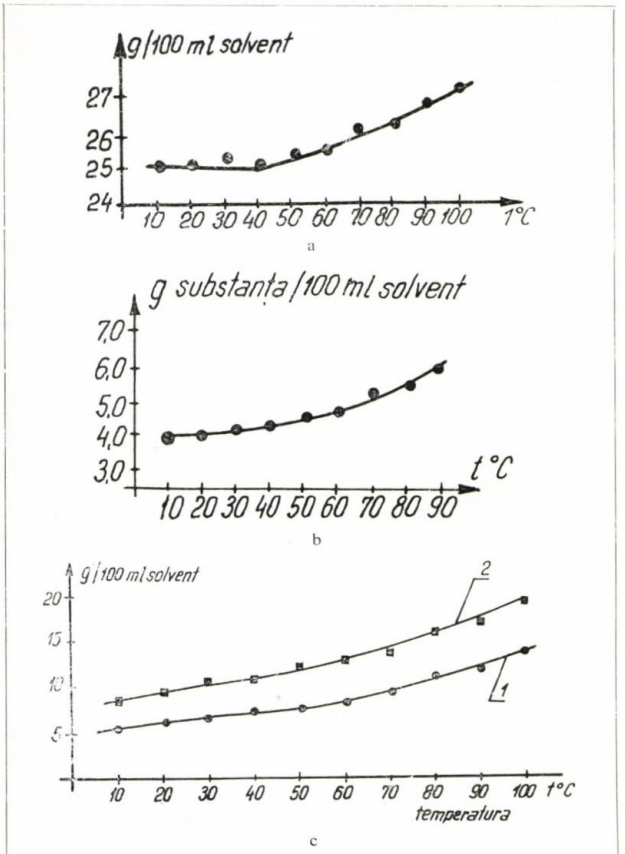


Fig. 1. Variația solubilității în apă în funcție de temperatură la săruri de ciclohexilamină:
a — carbonatul de ciclohexilamină; *b* — azotitul de ciclohexilamină; *c* — cromații de ciclohexilamină: *1* — cromatul neutru; *2* — cromatul acid.

săruri de ciclohexilamină manifestă o descompunere în jurul punctului de topire, fapt pentru care ele nu pot fi utilizate la aceste temperaturi.

Tabela 4

Substanța	Punctul de topire, °C
Carbonatul de ciclohexilamină	118,6*
Azotitul de ciclohexilamină	98,2*
Cromatul acid de ciclohexilamină	116,8
Cromatul neutru de ciclohexilamină	113,1

* Indică o topire cu descompunere a substanței.

4. *Determinarea pH-ului soluțiilor apoase*

*p*H-ul soluțiilor apoase s-a determinat potențiometric, la o temperatură de 25°C și la o concentrație de saturație corespunzătoare acestei temperaturi. Datele experimentale sînt trecute în tabela 5 și reprezintă medierea a trei valori experimentale obținute Se observă că soluțiile apoase manifestă, în general, un caracter neutru, cu mici variații în jurul valorii pe $pH = 7$, fapt care explică în bună parte activitatea inhibitoare a substanțelor respective [21].

Tabela 5

Substanța	*p*H-ul soluțiilor apoase saturate la 25°C
Carbonatul de ciclohexilamină	6,8
Azotitul de ciclohexilamină	6,3
Cromatul acid de ciclohexilamină	7,4
Cromatul neutru de ciclohexilamină	7,5

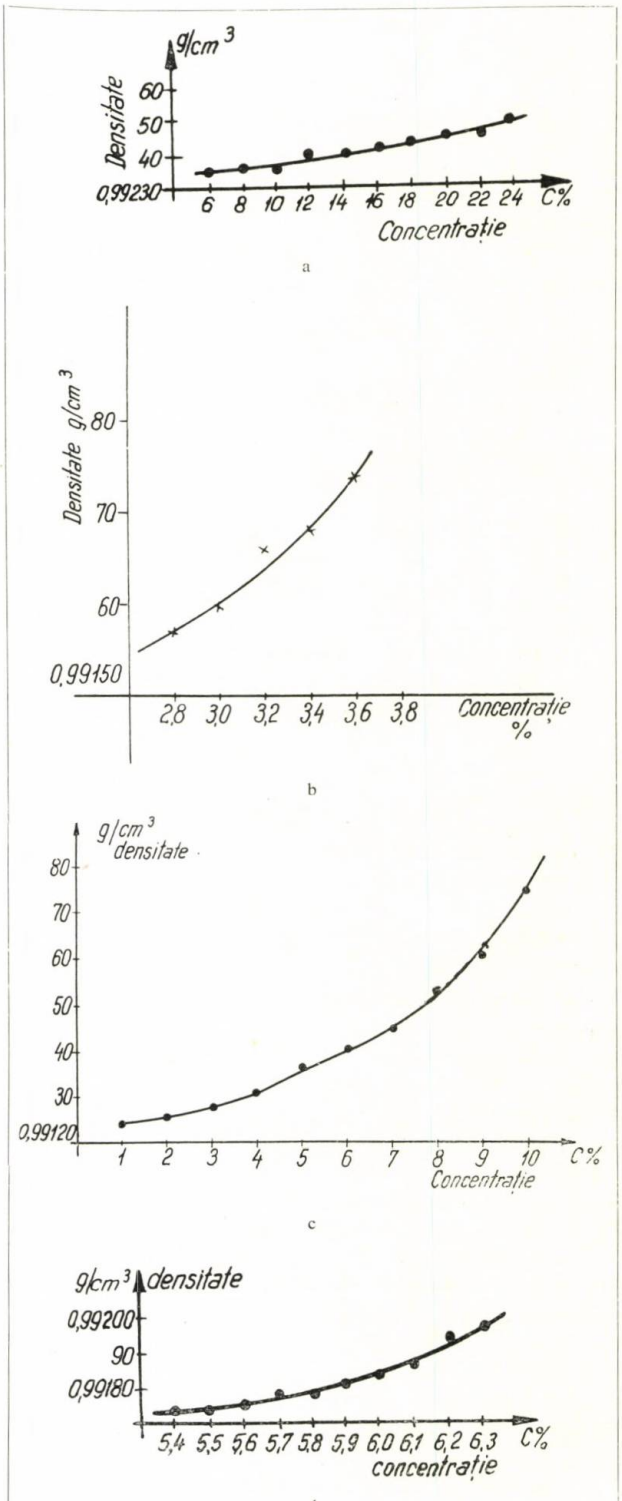


Fig. 2. Variația densității soluțiilor apoase de săruri ale ciclohexilaminei în funcție de concentrație (temperatura 25°C):
a — carbonatul de ciclohexilamină; *b* — azotitul de ciclohexilamină; *c* — cromat acid de ciclohexilamină; *d* — cromat neutru de ciclohexilamină.

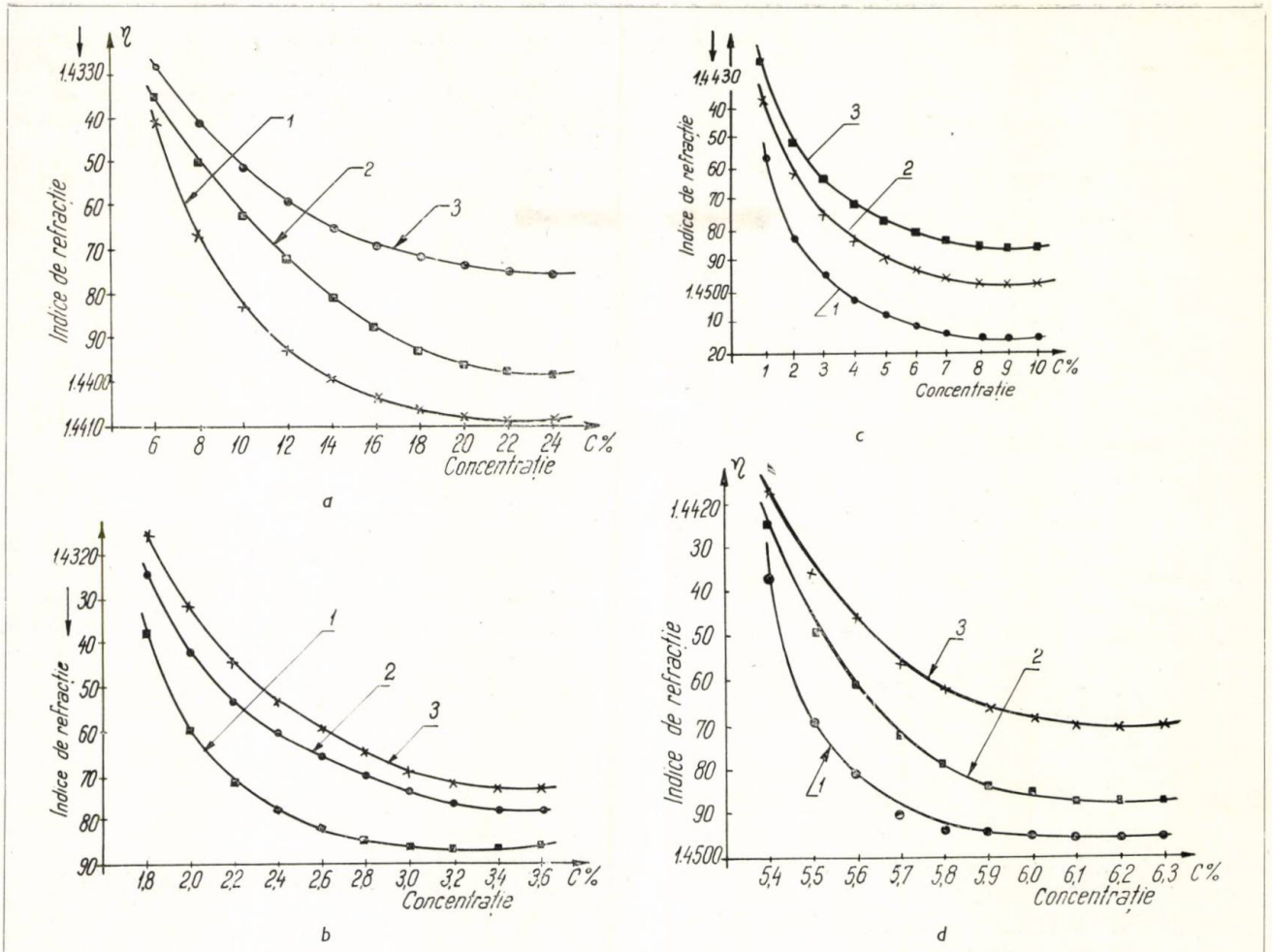


Fig. 3. Variația indicelui de refracție cu temperatura și concentrația la sărurile de ciclohexilamină:
a — carbonat de ciclohexilamină; *b* — azotit de ciclohexilamină; *c* — cromat acid de ciclohexilamină; *d* — cromat neutru de ciclohexilamină:
1 — curba a fost trasată la 25°C; *2* — curba a fost trasată la 40°C; *3* — curba a fost trasată la 50°C.

5. *Determinarea indicelui de refracție al soluțiilor apoase*

S-au efectuat determinări asupra indicelui de refracție pe un refractometru de tip Abbé, pentru stabilirea modului în care variază indicele de refracție cu temperatura și concentrația soluțiilor apoase ale sărurilor de ciclohexilamină. Datele experimentale obținute sînt reprezentate în figurile 3 a-d.

Din valorile determinate se observă că indicele de refracție variază aproximativ liniar cu concentrația, în conformitate cu datele generale din literatura de specialitate [22]. Curbele obținute pot servi la determinarea concentrației soluțiilor, în special pentru probele executate în serie, metoda avînd avantajul unei rapidități deosebite.

Se observă că, în comparație cu indicele de refracție al apei distilate la 25°C, care are valoarea 1,3325, valorile înregistrate pentru sărurile de ciclohexilamină studiate sînt mai ridicate. Acest fenomen, observat și în cazul fosfaților și boraților de ciclohexilamină, a fost explicat detaliat în nota I a acestei lucrări.

Concluzii

S-au executat determinări asupra unor proprietăți fizice, cu scopul de a caracteriza sărurile de ciclohexilamină, deoarece literatura referitoare la aceste substanțe este cu totul insuficientă. Proprietățile fizice studiate nu au fost alese întîmplător; s-a avut în vedere posibilitatea utilizării lor, ca inhibitori volatili sau chiar obținerea unor date referitoare la mecanismul de acțiune.

Bibliografie

1. ***Brevet Franța nr. 1 369 898, 1964.
2. Rhodes, C. A. Corrosion et Prevention Controle, 4, 1955, p. 37.
3. Nesmeianova, C. A., Ghinsberg, S. A. — Khim. Prom. **3**, p. 26, 1955.
4. J. Zawadski, Chemik, 25, nr. 1, 1972, p. 20.
5. Levin, S. Z., Ghinsberg, S. A. Dinner, I. S. Kucinsky, V. N., „Symposium Internationale della Corrosione — Comptes Rendus", Ferrara, 1966, p. 765.
6. *** Brevet S.U.A. nr. 3 282 838, 1967.
7. *** Brevet S.U.A. nr. 3 087 966, 1963.
8. Alexander, E., Mesagadas, A. J. Am. Soc. **70**, 1948, p. 1 315.
9. *** Brevet Cehoslovacia nr. 113 518, 1965.
10. *** Brevet Anglia 2 767 178, 1952
11. Ujhidy, A., Babos, B., Farady, L. Magy, Chem. Lapja, p. 368, 1960.
12. Frdös, E. Corrosion et Anticorrosion, 13, nr. 2, 1965, p. 72.
13. *** Brevet S.U.A. nr. 2 571 016, 1950.
14. *** Brevet Japonia nr. 8 579, 1961.
15. *** Brevet S.U.A. nr. 2 837 432, 1958.
16. Nenițescu, C. D. Chimie generală, Ed. tehnică, București, 1963, ediția 2-a, p. 171.
17. Guyotte, M. Corrosion et Anticorrosion, **16**, nr. 6, 1969, p. 182.
18. Mantovani, G. Metallurghia Italiana, **47**, nr. 10, 1955, p. 333.
19. Fiaud, Gh. J. Talbot-Bulletin de la Société Chimique de France, **2**, 1968, p. 528.
20. *** Manualul chimistului, București, Ed. Agir, 1, 1948, p. 802.
21. Coher, M., Braun, W. Combustion, **25**, nr. 7, 1954, p. 55.
22. Wagner, B. Tabellen sur Ermittelung des Prozentgehaltes wäsriger Lösungen mit Hilfe des Eintauchrefraktometers, ed. 4-a VEB, G. Fischer, Jena, 1955.

CORNELIU COCIAȘU

Metode de fabricare a proteinelor petrochimice*

Pentru obținerea proteinelor petrochimice se pot utiliza hidrocarburi ca *n*-parafinele lichide sau solide purificate în prealabil, distilatele uleioase, gaciuri, metan etc. sau alcoolii metilic, etilic, propilic etc. și unii acizi, ca de exemplu, acidul acetic.

La alegerea materiei prime pentru proteine se va ține seama, printre altele, de baza de aprovizionare, conjunctura pieții, costul materiilor prime și auxiliare, capacitatea instalației, cît și de alți factori ce pot influența fabricarea [1].

Procedee care utilizează n-parafine sau motorină

Majoritatea procedeelor care utilizează ca substrat *n*-parafinele (separate sau motorina) comportă operații similare. Diferențele între ele constau în diferitele soluții inginerești adoptate, tulpinile utilizate, condițiile de operare și compoziția mediului de cultură [1].

La folosirea motorinei se pot lua în considerare două variante în funcție de natura substratului. Astfel, în cazul unei motorine de vară (combustibil Diesel) procesul de dezvoltare al drojdiilor se conduce într-o singură etapă, iar în cazul unui combustibil de iarnă, timpul este mai lung și fermentația are loc în două etape.

În ambele cazuri, și în deosebi la utilizarea motorinei de vară, dezvoltarea drojdiilor decurge cu adaos constant de parafină.

Prezența hidrocarburilor aromatice în motorine, stimulează procesul de fermentație. În cazul *n*-parafinelor purificate, acest lucru este de nedorit, fiindcă operațiile suplimentare de purificare măresc costurile de producție.

Inoculul pentru fermentarea continuă se prepară într-un preinoculator de însămînțare, de unde se trece în fermentatoare cu agitare, prevăzute cu manta de încălzire-răcire, care pot avea o capacitate de 1000 m³ și mai mare, proiectate special pentru transferul oxigenului cu agitare mecanică sau gaz — lift. Ultimul are costuri energetice mai mici [2]. Mediul de cultură pentru preinoculare și fermentare se prepară prin amestecarea *n*-parafinelor cu un mediu apos nutritiv, conținînd săruri anorganice, sursa de azot digerabil, compuși fosforici, factori de creștere și agenți anti-spumanți.

Compoziția amestecului și a mediului de cultură este în relație cu know-how-ul și microorganismul utilizat. În general, se utilizează drojdii din genul Candida (tropicalis, lipolytica, rugosa, intermedia etc.). Pentru a suplini lipsa de vitamine necesare dezvoltării se poate utiliza un amestec de drojdii, avînd vitamine diferite, fiecare tulpină putînd acoperi deficitul în vitamină a celeilalte. Pentru protejarea de tulpini străine, mediul de cultură se sterilizează. Sterilizarea, pentru cele mai multe din componente, depinde de know-how-ul utilizat.

La utilizarea *n*-parafinelor ca substrat se lucrează complet aseptic, pînă la ieșirea din fermentator, după care se aplică aceleași norme ca și în industria fermentativă alimentară.

Dezvoltarea drojdiilor are loc pe seama consumului de *n*-parafine, cu formarea produșilor intermediari, avînd și funcție acidă, în timp ce *p*H-ul mediului mineral nutritiv se diminuează progresiv. *p*H-ul mediului se menține la valorile 3—5, prin continua adiție de agenți alcalini. Concentrația hidrocarburilor în mediu se menține la o valoare de 0,1—1,0% g/g mediu de cultură. Temperatura de lucru este de 25—35°C. Oxigenul necesar se introduce prin injecție de aer steril.

Carbonul și parte din hidrogenul necesar dezvoltării drojdiilor provine din substrat, oxigenul din aer, iar azotul din amestecul gazos, care servește și la menținerea constantă a *p*H-ului. O parte din amoniac se combină cu anionii sărurilor nutritive, formînd săruri de amoniu. Conversia metabolică a hidrocarburilor începe printr-o oxidare, din care rezultă în final celule de drojdie, cu conținut de proteine, lipide, glucide, punîndu-se în libertate apă și bioxid de carbon. Reacția chimică globală a pro-

* Obținerea proteinelor din materii prime netradiționale, de natură petrochimică, pentru suplinirea penuriei de alimente în țările subdezvoltate cît și ca adaos suplimentar la hrana animalelor și chiar a oamenilor, este o problemă primordială.

Fabricarea unei cantități suplimentare de alimente bogate în proteine nu poate fi rezolvată decît prin utilizarea de noi surse de materii prime și acest lucru a generat numeroase studii în cadrul ONU și diferite țări. Acest mod de rezolvare a foametei cronice, de care sînt afectate multe regiuni de pe glob, suscită un viu interes fiind dezbătut cu ocazia unor congrese mondiale a petrolului, conferințe și simpozioane naționale, cît și la Conferința Mondială a Populației, ce a avut loc la București între 19—31 august 1974.

De asemenea în legătură cu proteinele petrochimice apar numeroase articole în literatura de specialitate cît și în cea legată de alimentație și demografie.

cesului de formare a biomasei este următoarea:

$$2nCH_2 + 2nO_2 + 0{,}19nNH_4^+ + (P, K, S \text{ etc}) \rightarrow n(CH_{1,7}O_{0,5}N_{0,19}) + nCO_2 + 1{,}5nH_2O + 200\,000 \text{ kcal}.$$

Căldura moleculară exotermă este de circa 7 600 kcal/kg masă uscată, dublu decît cea degajată la fermentația glucidelor, deoarece jumătate din substrat se transformă în bioxid de carbon și apă, eliberînd energia necesară dezvoltării celulelor. Compoziția elementară a drojdiei este $C_{23}H_{40}O_{12}N_4$, restul fiind cenușă rezultată din sărurile minerale. Căldura dezvoltată în timpul fermentației este mare și se recuperează prin circularea mediului printr-un schimbător de căldură exterior.

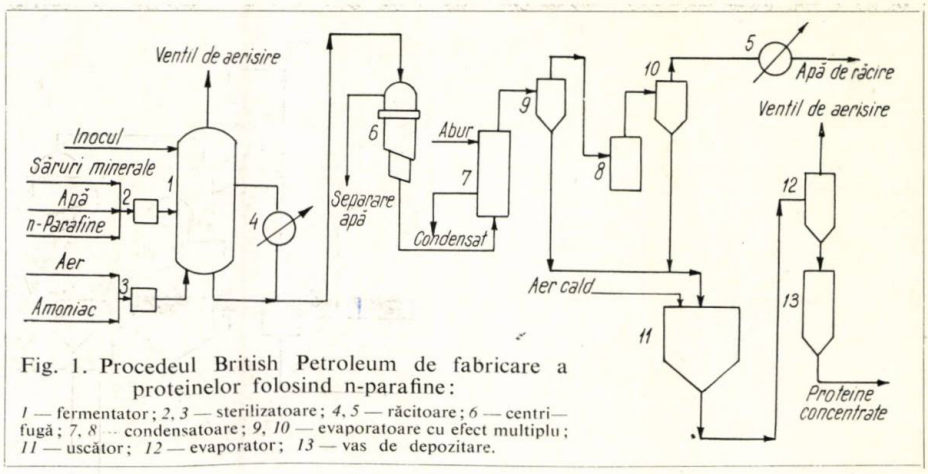


Fig. 1. Procedeul British Petroleum de fabricare a proteinelor folosind n-parafine:
1 — fermentator; *2, 3* — sterilizatoare; *4, 5* — răcitoare; *6* — centrifugă; *7, 8* — condensatoare; *9, 10* — evaporatoare cu efect multiplu; *11* — uscător; *12* — evaporator; *13* — vas de depozitare.

Mediul de cultură se trece în separatoarele centrifugale continue (de exemplu Alfa-Laval), unde se separă drojdiile, care se spală cu apă pînă la eliminarea completă a impurităților. [3]. Crema de drojdie se concentrează prin utilizarea evaporatoarelor cu efect multiplu, la vacuum, sau filtre cu vacuum. Concentratul de cremă de drojdie trece la faza finală de uscare în atomizoare sau pe tobă [3,4]. Produsul uscat este transportat cu o bandă rulantă sau pneumatică la un siloz, unde se ambalează sau expediază în vrac, la beneficiari [2].

Printre perfecționările aduse obținerii proteinelor se numără automatizarea procesului, a elaborării unor modele matematice, care permit centralizarea principalelor date și controlul întregului ciclu de fabricație cu ajutorul unui computer.

Procedeul British Petroleum [5—13]. Utilizează *n*-parafine separate cu ajutorul sitelor moleculare dintr-o fracțiune petrolieră cu interval de distilare 220—330°C (C_{10}—C_{20} cu 0,2% aromate) sau o motorină cu interval de distilare 200—300°C.

În figura 1 se prezintă schema instalației, pornind de la *n*-parafine. În fermentator se introduce în mod continuu soluția de substanțe minerale nutritive la debite controlate. Fluxul de *n*-parafine măsurat printr-un debitmetru se unește cu soluția apoasă de substanțe nutritive și trece apoi prin sistemul de sterilizare, unde are loc o încălzire la o temperatură ridicată, într-un timp determinat pentru distrugerea tuturor microorganismelor ce ar putea interveni nefavorabil în procesul de fermentație. Schimbul de căldură se face între materia primă de alimentare rece și produsul sterilizat cald. Căldura necesară pentru sterilizare se realizează prin injectarea de abur viu. Mediul de cultură sterilizat și răcit trece direct în fermentator. Oxigenul este furnizat de un curent de aer sterilizat prin filtrare. Excesul de aer și bioxid de carbon, rezultat din fermentație, înainte de evacuarea în atmosferă printr-un coș, se sterilizează printr-un filtru pentru a preveni o contaminare posibilă. Debitul de amoniac în flux continuu se reglează în funcție de *p*H-ul mediului. Amestecarea componentelor se face cu un agitator mecanic. Pentru a păstra constantă temperatura mediului de fermentație, acesta este pompat și aerat într-un schimbător de căldură, montat la exteriorul fermentatorului. Temperatura de fermentație se controlează prin reglarea debitului apei de răcire în schimbătorul de căldură. Pentru menținerea unui volum constant de fluid, în fermentator se extrage continuu un flux de produs. După fermentație, biomasa se separă într-o centrifugă, obținîndu-se o fază apoasă și o cremă concentrată de drojdie, cu circa 15% gr. substanță uscată. În continuare, se concentrează într-un evaporator cu efect multiplu, care realizează o economie mare de căldură, prin recuperarea aburului între două trepte ale evaporatoarelor. Condensatul rezultat se recirculă. Crema de drojdie se usucă prin atomizare, obținîndu-se o pulbere cu 5—6% umiditate, care se descarcă din camera uscătorului și ciclon într-un sistem de transportor pneumatic. Produsul răcit este depozitat în vrac sau ambalat în saci de hîrtie.

Randamentul de transformare al *n*-parafinelor în drojdii este de 80%, cu un conținut de 63—65% proteine, ceea ce corespunde la un randament de 48% proteine.

În cazul folosirii motorinei ca substrat, fluxul tehnologic este similar cu cel de mai sus, fără partea de sterilizare, dar avînd în plus o secție de purificare cu solvenți (fig. 2). Datorită cantității mari de hidrocarburi care trebuie vehiculate, mult mai mari decît în cazul *n*-parafinelor, pentru asigurarea oxigenului necesar metabolizării și a asigurării unei agitări violente, barbotarea aerului se face cu viteză mare. Temperatura se menține între 30—40°C, după specia de drojdie, prin recircularea efluentului printr-un schimbător de căldură, cu plăci, plasat în exterior, prin care circulă apă în contracurent. Menținerea *p*H-ului la 3,5—6,5 se controlează prin injectarea de amoniac.

Concentrația de biomasă în efluent variază între 8—30 g/l, după condițiile adoptate. Din fermentator se extrage continuu un flux de produs, sub control automat, într-un vas de decantare, unde se separă faza apoasă, care se recirculă în proces. Stratul de spumă supernatant, format din celule, motorină și apă, se dezaerează, iar crema se separă prin centrifugare. Se obține o cremă de drojdii cu un conținut de circa 15% gr substanță uscată. Crema, care mai conține puțină motorină nemetabolizată, se concen-

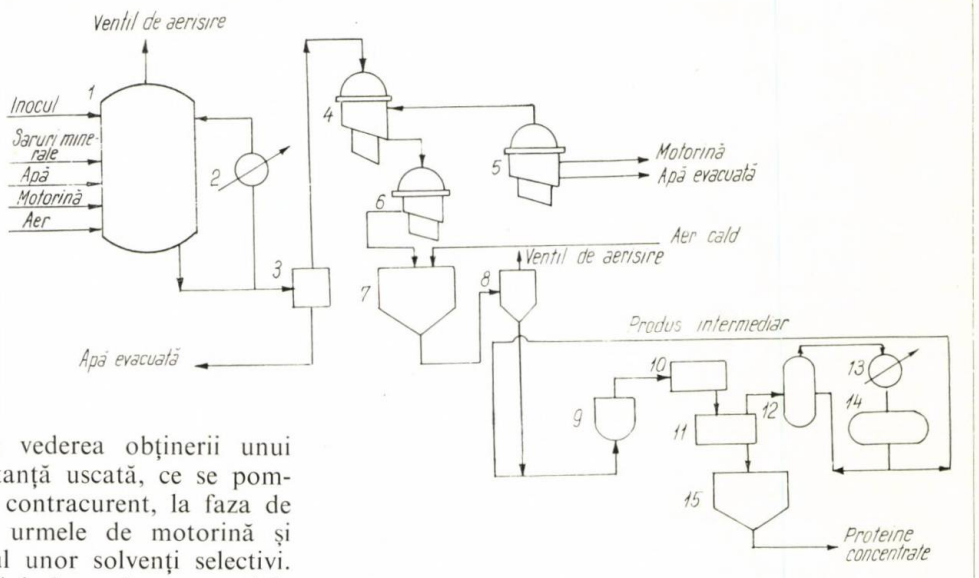


Fig. 2. Procedeul British Petroleum de fabricare a proteinelor folosind motorina: *1* — fermentator; *2*, *13* — răcitoare; *3*, *10*, *11* — separatoare; *4*, *5*, *6* — centrifuge; *7* — uscător; *8*, *12* — evaporatoare; *9* — extractor; *10*, *11* — separatoare; *14* — vas tampon; *15* — vas de depozitare.

trează prin pulverizare, în vederea obținerii unui concentrat cu 25% gr substanță uscată, ce se pompează în mod continuu, în contracurent, la faza de extracție, unde se elimină urmele de motorină și lipide din celule cu ajutorul unor solvenți selectivi. Solvenții se stripează din celule în uscătoare speciale cu cilindrii și atomizor, la o temperatură care să nu altereze proprietățile digestibile și nutritive ale concentratului de proteine. Solvenții recuperați, după purificare, se recirculă. Se obține un concentrat de proteine sub formă de pulbere, cu o umiditate maximă de 7%.

Dacă se urmărește obținerea unui produs granulat, uscarea se realizează într-un uscător în pat fluidizat.

Dintr-o tonă de motorină se obțin 0,1 t concentrat, cu un conținut de 68—70% gr proteine și 0,9 t motorină deparafinată.

În ambele variante ale procedeului British Petroleum se obțin în medie 90% părți biomasă din 100 părți *n*-parafine consumate. Deci, în cazul variantei cu *n*-parafine pure, toate hidrocarburile se transformă în proteine, pe cînd, în varianta cu motorină, se metabolizează numai 10% gr. din materia primă. În treapta de purificare a ultimei variante se mai extrag încă 15% gr. biomasă (în mare parte lipide), care se valorifică.

Instalațiile (în cele două variante) mai au ca anexe utilaje pentru prepararea mediului de cultură, a soluției de săruri nutritive, alimentare cu aer, apă de răcire, abur etc., inclusiv pentru recepționarea, depozitarea, ambalarea și expedierea materiilor prime, a concentratelor intermediare și finale de proteine.

Procedeul Institutului francez de petrol [13, 14]. Schema instalației este prezentată în figura 3. Procedeul utilizează un fermentator de tip gaz-lift, fără agitator mecanic, astfel proiectat, încît să producă un transfer mare de masă în scopul înmulțirii active a celulelor, cît și a asigurării unui contact intim între faze, cu ajutorul aerului atmosferic. Controlul *p*H-ului al concentrației mediului nutritiv și al randamentului se realizează în mod continuu. Ultimul proces de purificare a biomasei, după faza de maturare, duce la eliminarea unei părți din hidrocarburile neasimilate, reducerea conținutului de lipide din celule și îmbogățirea în proteine. În continuare, drojdia se purifică prin extracție cu solvenți, pentru obținerea unui produs bogat în proteine și vitamine. Ultima fază constă în condiționarea concentratului de proteine, prin uscare și granulare.

Procedeul Kanegafuki Chemical Industry Co. Ltd. [15]. În figura 4 se prezintă schema instalației. Se utilizează un fermentator continuu, cu un sistem de agitare eficace, pentru omogenizarea intimă a fazelor. Biomasa rezultată, formată din drojdii, se trece într-un separator, unde se obține un concentrat de proteine și ape reziduale. Concentratul de proteine se spală, se separă de produsele secundare, se usucă pentru eliminarea umidității și pulberea rezultată se depozitează.

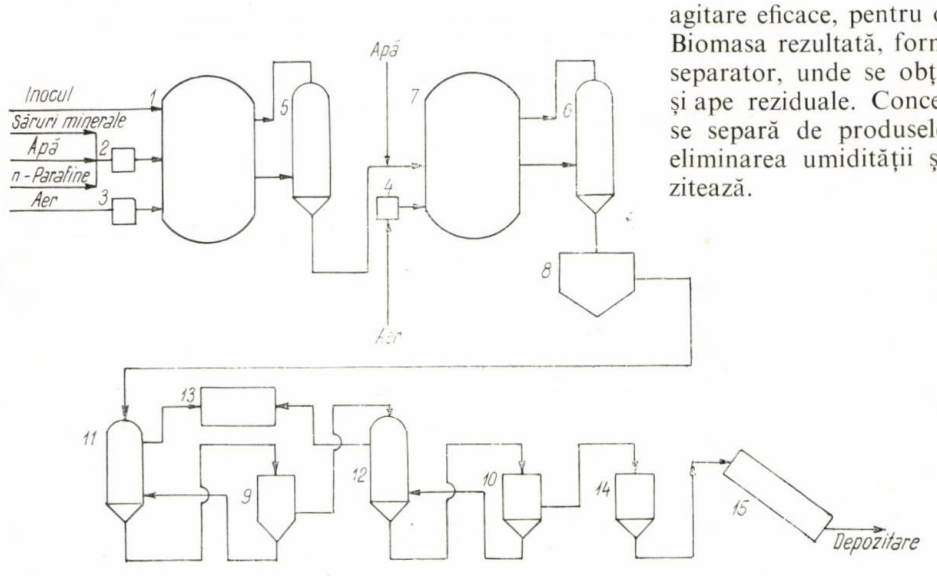


Fig. 3. Procedeul Institutului francez de petrol de fabricare a proteinelor folosind *n*-parafine: *1* — fermentator; *2*, *3*, *4* — sterilizatoare; *5*, *6* — vase intermediare; *7* — fermentator de maturare; *8*, *9*, *10* — separatoare; *11*, *12* — extractoare; *13* — recuperator de solvent; *14* — uscător; *15* — granulator.

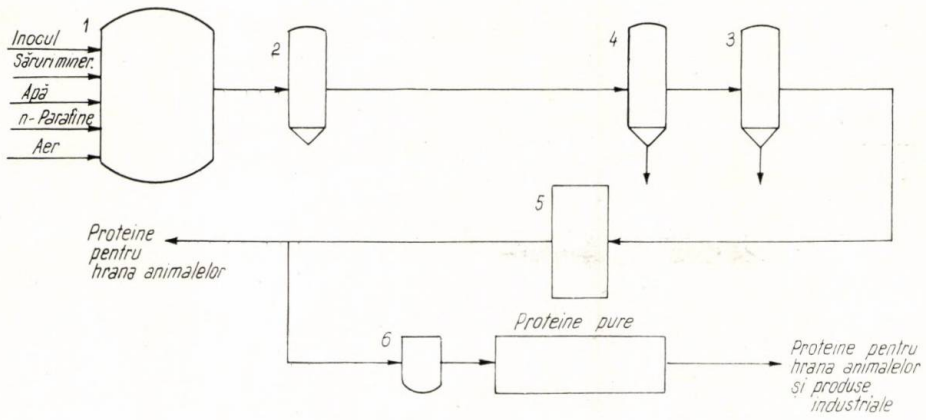


Fig. 4. Procedeul Kanegafuchi Chemical Industry Co. Ltd: de fabricare a proteinelor folosind n-parafine:
1 — fermentator; *2*, *3* — separatoare; *4* — spălător; *5* — uscător; *6* — extractor

Procedeul sovietic [16, 17]. În U.R.S.S. s-au pus la punct metode de obținere a proteinelor, atît din motorină, cît și din *n*-parafine. Drojdia utilizată este de tipul Candida (lipolytica, cryptococcaceae, guillerimandii etc.). În figura 5 se prezintă schema tehnologică a fabricării proteinelor din motorină.

Pentru obținerea drojdiilor din parafine lichide purificate, cu un conținut minim de hidrocarburi reziduale, biomasa se maturează. Purificarea biomasei de drojdie începe prin separarea ei din lichidele de cultură în stadiile de separare și decantarea cu folosirea substanțelor tensioactive și a apei reci.

În cazul întrebuințării motorinei sau a parafinelor lichide, care conțin *n*-parafine superioare ($> C_{18}$), pentru obținerea unui produs de calitate este necesară prelucrarea extractivă a biomasei cu solvenți (benzină), în contracurent, în aparate similare cu cele utilizate la separarea uleiurilor oleaginoase. Pentru simplificarea purificării și separării drojdiei există posibilitatea prelucrării uscate a biomasei, prin tratare cu solvenți corespunzători.

Procedee care utilizează metan

Primele date în legătură cu oxidarea metanului datează din anul 1905 [18].

Pentru oxidarea microbiologică a metanului, Klass și alții au propus următoarea ecuație:

$$6{,}25CH_4 + 7{,}92O_2 \rightarrow \underset{\text{biomasă celulară}}{C_{3{,}92}H_{6{,}50}O_{1{,}92}} + 2{,}33CO_2 + 9{,}25H_2O$$

în care s-a presupus, că formula empirică carbon (hidrogen) — oxigen pentru biomasă este astfel calculată, încît conținutul de carbon este, pe bază de greu-

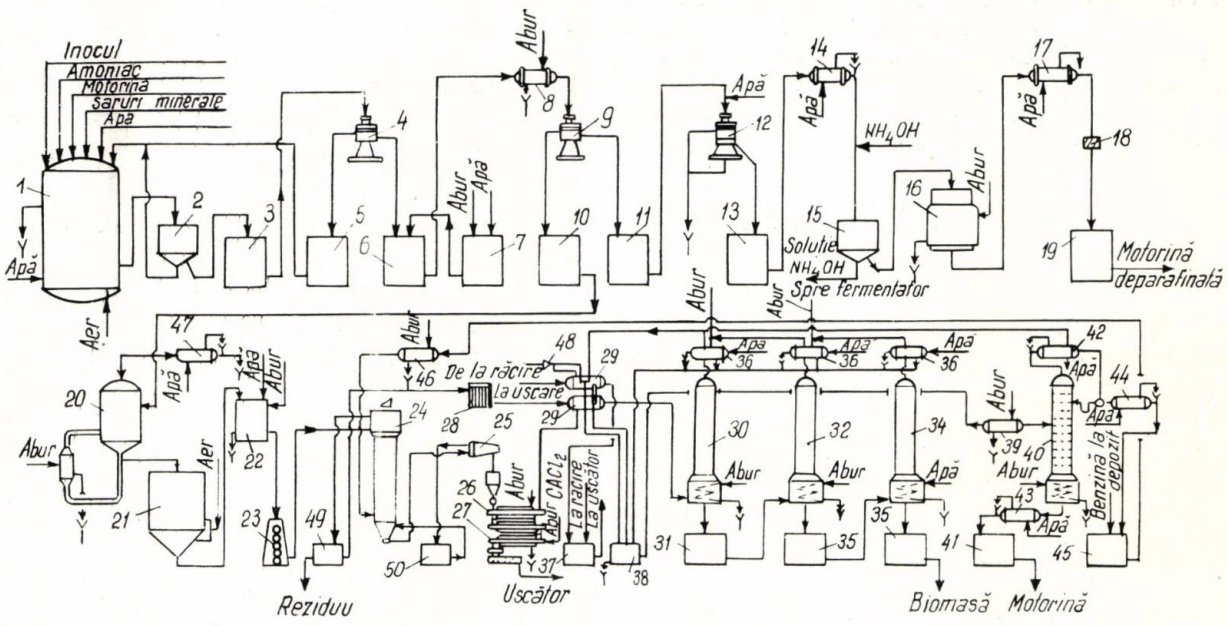


Fig. 5. Procedeul sovietic de fabricare a proteinelor folosind motorina:
1 — fermentator; *2*, *15* — decantoare; *3* — separator; *4* — separator într-o treaptă; *5* — decantor pentru drojdii; *6* — decantor pentru prelucrarea drojdiilor concentrate; *7* — vas pentru pregătirea soluției; *8*, *14*, *17*, *29*, *39*, *43*, *46*, *47* — schimbătoare de căldură; *9* — separator în două trepte; *10* — separator pentru suspensia de drojdii; *11* — separator pentru drojdii prelucrate; *12* — separator în trei trepte; *13* — separator pentru motorina deparafinată; *16* — sterilizator; *18*, *28* — filtre; *19* — vas pentru motorina deparafinată; *20* — evaporator; *21* — uscător; *22* — grătar; *23* — uscător cu cinci valțuri *24* — extractor cu discuri; *25* — centrifugă; *26* — evaporator cu șnec; *27* — uscător-desorbator; *30* — coloană de distilare într-o treaptă; *31* — vas pentru micelii conservate; *32* — coloană de distilare cu două trepte; *33* — vas pentru pasta de biomasă; *34* — coloană de distilare cu trei trepte; *35* — vas pentru biomasă; *36* — condensator; *37* — vas pentru soluția de $CaCl_2$; *38* — separator de apă; *40* — coloană de rectificare; vas pentru motorină (hidrocarburi); *42*, *44* — condensatoare; *45* — vas pentru benzina recirculată; *48* — ejector;49 — vas de micelii; *50* — vas pentru benzină.

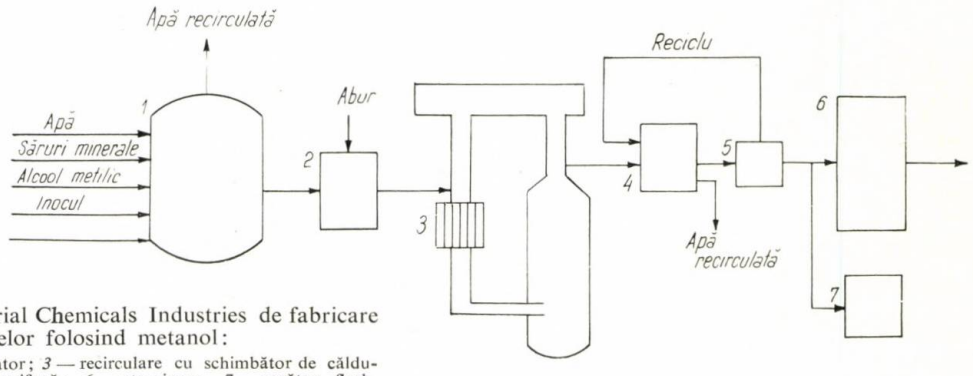


Fig. 6. Procedeul Imperial Chemicals Industries de fabricare a proteinelor folosind metanol:
1 — fermentator; *2* — sterilizator; *3* — recirculare cu schimbător de căldură; *4* — separator; *5* — centrifugă; *6* — atomizor; *7* — uscător flash.

tate, 47%, pe cînd ceilalți componenți ai celulei sînt incluși. Producția de celule pe unitatea de greutate a oxigenului utilizat Y_{O_2} este 0,395, iar producția de celule pe unitatea de greutate a metanului utilizat Y_{CH_4} este 1,00, care va corespunde la un procent de convertire a carbon-metanului în celule de 62,7%.

În ceea ce privește exactitatea formulei biomasei, părerile sînt împărțite și date în legătură cu acest subiect se găsesc în lucrarea [19]. Astfel, ecuația lui Harwood pentru utilizarea metanului în condiții limitative este:

$$CH_4 + 1{,}8O_2 \rightarrow \text{biomasă (16,1 g)} + 0{,}34CO_2,$$

care în cazul folosirii limitative a oxigenului devine:

$$3{,}290\ CH_4 + 0{,}982O_2 \rightarrow \text{biomasă (16,1 g)} + 0{,}164\ CO_2 + \text{alte produse}$$

J o h n s o n [18] a arătat că în cazul unor culturi mixte continue de microorganisme s-au obținut densități stabile de celule de 3,5 g material uscat/l, în cazul în care se barbotează în sistem aer și metan. Dacă se înlocuiește aerul cu oxigen, densitatea celulelor crește pînă la 12 g material uscat/l. S-a realizat o productivitate de celule pînă la 15 g material uscat/l, cu ajutorul culturilor pure, folosind un microorganism specific pentru metan.

Microorganismele utilizate pentru transformarea metanului s-au dovedit în multe cazuri dificil de izolat în forme pure de cultură, din mediile înconjurătoare naturale, în care s-au identificat aglomerări microbiene specifice, deși W h i t t e n b u r y și alții au comunicat izolarea a peste 100 grupuri de astfel de bacterii din natură. S-a dovedit că unele populații mixte de microorganisme relativ stabile, specifice pentru metan, sînt capabile de a crea densități mai mari de celule, cu o durată mai redusă de aglomerare, decît unele culturi pure.

Ritmul de sedimentare al celulelor, poate fi mărit prin floculare și coagulare, în scopul ușurării centrifugării, sau se poate utiliza flotarea cu spumanți. Ultima metodă are inconvenientul că spuma poate denatura proteina. Deși celulele bacteriene sînt foarte mici, ele pot suferi, în anumite cazuri un fenomen de coagulare naturală, tinzînd spre o sedimentare naturală. În acest caz se poate considera sedimentarea ca o alternativă eficace față de metoda de separare prin centrifugare. Cu toate încercările făcute, pînă în prezent, încă nu s-a rezolvat satisfăcător problema separării celulelor.

Procedeul Fermentation Research Institute [20]. Fermentatorul este prevăzut cu un sistem de agitare foarte eficace, deoarece pe măsură ce se dezvoltă biomasa, viteza de dizolvare a metanului în mediul de fermentație scade. Se folosesc bacterii ce se dezvoltă pe seama metanului ca substrat. Excesul de bioxid de carbon format în timpul fermentației se îndepărtează pe măsură ce se formează prin absorbție în timpul reciclării amestecului de gaze. Rezultă 0,3—0,4 moli bioxid de carbon la un mol de metan transformat. S-au obținut rezultate sa'isfăcătoare la o concentrație a metanului de 10—20% din amestecul de gaze, corespunzînd la un raport molar metan: oxigen de 0,8:1,8.

Procedeul Shell Research Ltd. [10]. Studiază obținerea proteinelor din metan, folosind o bacterie de tipul Methylococcus capsulatus. Se obțin concentrate cu aproximativ 60—65% gr. proteine. Randamentul este de circa 25% gr. proteine din metanul consumat. Nu se lucrează în condiții aseptice.

Procedeu care utilizează alcooli

Utilizarea alcoolilor ca substrat în obținerea proteinelor prezintă avantajul utilizării unei cantități mai mici de oxigen, deoarece acest element se găsește deja inclus în molecula alcoolului.

Ca și în cazul *n*-parafinelor și metanului se poate stabili, în cazul utilizării alcoolilor, de exemplu a metanolului, o ecuație teoretică [18].

$$6{,}25CH_3OH + 4{,}8O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\text{Biomasă celulară}}{C_{3{,}92}H_{6{,}50}O_{1{,}92}} + 2{,}33CO_2 + 9{,}25H_2O$$

Producția de celule pe bază de metanol Y_{CH_3OH} este de numai 30—50% raportată la cantitatea care se obține la utilizarea metanului ca substrat.

Metanolul se oxidează mai ușor, deoarece în cazul utilizării metanului, apare ca un intermediar, care este transformat în continuare în biomasă, bioxid de carbon și apă. Multe din considerentele de la oxidare a metanului se pot aplica și în cazul alcoolilor.

Procedeul Imperial Chemical Industries [21—24]. Utilizează oxidarea metanolului purificat, pentru a se evita posibilitățile de infectare, cu ajutorul unui microorganism din genul Pseudomonas. Se aplică un sistem de fermentare ciclică cu presiune, puțin costisitor, de mare randament și care permite un control riguros al culturii. Instalația este automatizată și

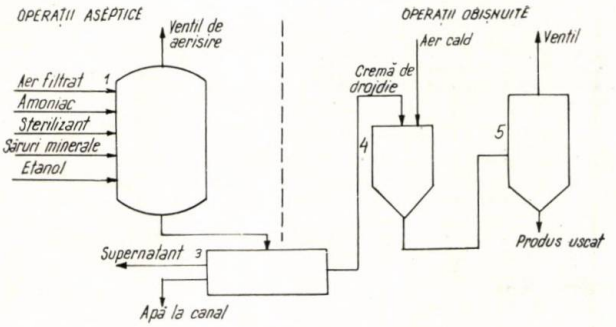


Fig. 7. Procedeul Standard Oil Company (AMOCO) de fabricare a proteinelor folosind etanol:
1 — fermentator; *2, 4* — preuscătoare; *3* — centrifugă; *5* — atomizor

operațiile sînt conduse cu ajutorul unui calculator. Schema instalației se vede în figura 6. Metanolul se obține la un preț rentabil, printr-un procedeu propriu [25].

Procedeul Standard Oil Company — AMOCO [26], utilizează etanol. Schema simplificată a instalației se vede în figura 7. În fermentator, prevăzut cu manta de răcire și agitator mecanic, se introduce etanol, soluția nutritivă sterilizată, amoniacul și aerul filtrat. Se lucrează la o temperatură de 30°C și *p*H de circa 4. Biomasa se trece într-un separator centrifugal, unde are loc separarea biomasei, care se concentrează cu ajutorul aerului cald, într-un uscător și apoi se atomizează.

Bibliografie

1. Anghelache, I. Revista de chimie **25,** nr. 10, 1974, p. 781
2. *** Notiziario CTIP, **14,** dec. 1973, p. 7.
3. Wells, J., Notiziario CTIP, **14,** dec. 1973, p. 13.
4. Giaccobe F., Notiziario CTIP, **14,** dec. 1973, p. 40
5. *** La Scuala in azione, **1,** 1969, p. 103.
6. Champagnat A., Laine B., și Vernet Ch., Chimie et Industrie — Génie Chimique, **100,** nr. 8, 1968, p. 1103.
7. Champagnat A., World Petroleum, **38,** nr. 4, 1967, p. 64.
8. *** Chemische Technik (R.D.G.), **20,** nr. 7, 1968, p. 434.
9. Bennett J. C., Houdermarck J. C. și Todd S. R., Hydrocarbon Processing, **48,** nr. 3, 1969, p. 104.
10. *** Chemical Engineering, **48,** nr. 5, 1970, p. 21.
11. Bennett J. C., Yeo A. A. și Gosling J. A., Chemical Engineering, **78,** nr. 29, 1971, p. 45.
12. Voss, G., Erdöl und Kohle, **26,** nr. 5, 1973, p. 249.
13. Gatellier, C., ION, **31,** nr. 360, 1971, p. 364.
14. Decerle C., Franckowiak S. și Gatellier C., Hydrocarbon Processing, **48,** nr. 3, 1969, p. 109.
15. Takashi, Takata, Hydrocarbon Processing, **48,** nr. 3, 1969, p. 99.
16. Humphrey, A. E., Chemistry in Canada, **20,** nr. 1, 1968, p. 23.
17. Sepigo S. V., Jurnal Vsesoiuznogo himiceskogo obșcestva im. D. I. Mendeleeva, **17,** nr. 5, 1972, p. 504.
18. Hamer, G. și Norris, J. R., Lucrările celui de-al 8-lea Congres Mondial al Petrolului, Moscova 1971, **21,** Discuții în ședința plenară — Petrolul și microbiologia cu referire specială asupra materialelor comestibile.
19. Grigorian, A. N., Jurnal vsesoiiunogo bimiceskogo obșcestva im D. I. Mendeleeva, **17,** nr. 5, 1972, p. 512.
20. Fukuoka, Seiichi, Chemical Economy and Engineering Review, **4,** nr. 3, 1972, p. 16.
21. Rout A. E., For Information on ICI Proteins (prospect).
22. *** Chemical Age, nr. 2745—6, 25 febr. — 3 martie. 1972, p.
23. *** Pétrole Informations, nr. 1219, 3 mart. 1972, p. 23.
24. *** Informations Chimie, nr. 108, mai 1972, p. 49.
25. Cociașu, C. A. și Dumitrescu, A., Rev. Chim, **23,** nr. 6, 1972, p. 331.
26. *** Expoziția USATEX, București 12—16 noiembrie 1973.

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A DICICLOHEXILAMINEI
BREVET Nr. 54843

Invenția se referă la un procedeu de preparare a diciclohexilaminei printr-o reacție de tip Leuckart modificată.

Pentru sinteza diciclohexilaminei se cunosc procedee care folosesc hidrogenarea catalitică a anilinei și difenilaminei, aminarea reductivă a fenolului și a ciclohexanonei, condensarea ciclohexilaminei sau reacția Leuckart.

Aceste procedee prezintă însă unele desavantaje, și anume folosirea catalizatorilor speciali, cum sînt: paladiu, platină, ruteniu sau amestec de oxizi, temperaturi ridicate pînă la 300. . . 400°C și presiuni în jur de 150. . . 200 atmosfere, în majoritatea cazurilor alături de diciclohexilamină formîndu-se și ciclohexilamină.

Invenția de față înlătură dezavantajele arătate prin aceea că prepară diciclohexilamină din ciclohexanonă și ciclohexilamină în prezența acidului formic, la un raport molar al reactanților de 1:1, în mediu de xilen sau în absența oricărui mediu de reacție.

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje:

— simplifică esențial procedeul de obținere a diciclohexilaminei;

— asigură un randament global, în jur de 90%, superior celor indicate în literatura de specialitate prin reacția Leuckart;

— evită folosirea unei aparaturi speciale, fie sub presiune, fie emailate;

— apele-mume xilenice și cele alcaline pot fi recirculate.

Dosar nr. 59429
Data înregistrării: 20.03 1969
Data publicării: 10.05. 1973

C.I.B.: C.07 c, 87/36
Cl.: 12 q, 1/02
12 0, 25
C.Z.U.: 661.717.3
TITULAR:
Fabrica chimică „Sintofarm" București

AUTORI:
chim. Lucia Doina Beu
prof. dr. doc. Antal Balog
ing. Maria Simion Russu
chim. Jana Arsilia Russu
chim. Tiberiu Szanto, Cluj

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA UNOR GRANULE DIN POLICLORURĂ DE VINIL CU PROPRIETĂȚI SEMICONDUCTOARE, ANTISTATICE ȘI IGNIFUGE
BREVET Nr. 55531

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unor granule de policlorură de vinil destinate fabricării de articole cu proprietăți semiconductoare, antistatice și ignifuge, caracterizat prin aceea că efectuează încorporarea în masa de polimer a 70—140 părți greutate negru de fum, avînd diametrul mediu al particulelor cuprins între 331 și 800 Å și factor de porozitate 1,04—1,06, și a 4—6 părți greutate raportat la 100 părți negru de fum, săpunuri tetrabazice de plumb ale acizilor grași sintetici C_5—C_9, prin amestecare într-un turbomalaxor în două trepte, la turații cuprinse între 1500 și 3000 turații pe minut și temperatura de 140°C, după care amestecul este prelucrat sub formă de granule pe o mașină de granulat prevăzută cu melc.

Procedeul, conform invenției, prezintă avantajul obținerii concomitente a unor granule de policlorură de vinil cu proprietățile arătate, printr-o tehnologie sigură și ușor reproductibilă.

Dosar nr. 63.233

Data înregistrării: 29.04. 1970
Data publicării: 10.06. 1973

(51) Cl. int.: Co8 f 47/02
(52) Cl,: 39b, 22/06
39c, 25/01
(53) C.Z.U.: 678. 7
TITULAR:
Întreprinderea de prelucrare mase plastice, București

AUTORI:
chim. Dan Cornilescu
ing. Octavian Mircea Sebe
ing. Maria Drăghici
chim. Cristea Didicescu
ing. Victor Mitrofanovici
Napoleon Dragomirescu

FLORIN DANEȘ,
SILVIA DANEȘ,
MIHAELA MIHALCU-DRĂGĂNOIU

Reținerea cuprului pe cationiți carboxilici

În practica separărilor analitice prin schimb ionic, pentru Cu(II) se utilizează rar reținerea pe cationit carboxilic, cu excepția variantei chelante a acestuia (Dowex Al, cu grupa activă iminodiacetat): cele circa 200 de lucrări cu acest obiect, citate de Samuelson [1], Sěmyakin și Stepin [2], utilizează reținerea Cu(II) pe cationiți sulfonici sau anioniți, pentru cationiți carboxilici fiind citată doar lucrarea lui Honda [3].

În cazul separărilor în scopuri preparative a Cu(II) prin reținere pe cationiți carboxilici, se pot cita lucrările lui Tătaru și Ștefănoiu [4], Tătaru și Plaksin [5], Jacobi [6], Černobrov [7], Ionescu, Stoica și Daneș [8].

Astfel, studierea separării Cu/Zn prin reținere selectivă pe Kastel C 100 (forma Na^+) din soluții 0,5 N de sulfați, la un pH = 6 al influentului, este prezentată în lucrarea [8], iar îndepărtarea Cu(II), Ni(II), Fe(II), Ca(II) și Mg(II) aflate în urme în soluțiile de NaCl, $(NH_4)_2SO_4$ etc., în lucrarea [7]. Se consideră rentabilă concentrarea prin schimb ionic a Cu(II) din soluții diluate (1,5÷50 mmol/l), recomandîndu-se fixarea pe cationit carboxilic la pH = 3,5, cu un randament al eluării de 96% și rezultînd soluții de cupru de 0,15 mol/l [6]. Reținerea complecșilor aminocuprici din apele amoniacale din industria viscozei, în vederea recuperării cuprului, și din apele rezultate la leșierea cu amoniac a concentratelor de molibden, în vederea purificării molibdenului, se prezintă în lucrarea [4], respectiv [5]. Tătaru găsește o reținere bună a Cu(II) pe cationiți carboxilici Amberlite IRC 50 și SG-1 (15,1 și 9,5 mval/g, reținerea fiind în primul caz superstoechiometrică, deoarece capacitatea de schimb a IRC-50 este de circa 8 mval/g) din soluțiile cu concentrații relativ mari de amoniac, rezultate în procesele anterioare (7,5% NH_3, respectiv ~ 4,5 mol/l, în cazul reziduurilor din industria mătăsii); cinetica fixării este relativ lentă [4], eluarea cu H_2SO_4 aq. 1 val/l fiind și mai lentă (se propun viteze volumare de 10 ori mai mici), iar recuperarea cuprului făcîndu-se în proporție de 95%. Se mai arată că rezistența ionitului după cîteva cicluri succesive este mică, cationitul SG-1 devenind o masă amorfă, ce nu permite trecerea soluției.

După cum arată Adel' și Dmitriev [9], mulți cationiți se distrug la fixarea cuprului (sulfocationit, Wofatit P sau D etc.), rezistență suficientă avînd numai cei pe bază de polimeri fenolformaldehidici sulfonați. Yankovskyi [10] arată că fixarea pe cationit a Cu(II) din soluții cuproamoniacale (reziduuri din industria mătăsii) decurge bine după aducerea cu NH_3 a pH-lui de la 2,2÷2,5 la 8,5÷11; recuperarea — cu H_2SO_4 sau $(NH_4)_2SO_4$, în primul caz indicîndu-se o concentrație a acidului sulfuric de 1 val/l, cînd recuperarea este de 95% (la concentrații mai mari de acid scade gradul de recuperare).

Din datele de literatură prezentate rezultă că fixarea cuprului pe cationiți carboxilici este destul de selectivă. Nu reiese, însă, care sînt condițiile optime de fixare în ceea ce privește forma ionică a cationitului (H^+, Na^+ sau NH_4^+), concentrația cuprului din soluție și compoziția soluției (medii de sulfați sau cloruri, medii acide sau amoniacale). Atrage de asemenea atenția eluarea incompletă a cuprului fixat pe cationit, randamentul eluării variind între 85 și 95%, chiar în condițiile unui exces de eluant [4, 5, 6, 8]. Nu este stabilit agentul eluant optim — acid sau soluții de săruri amoniacale — și nici cauzele rezistenței reduse a unor cationiți la repetarea ciclurilor de fixare-eluare, fapt explicat în [5] prin gonflarea foarte puternică a cationiților slab reticulați utilizați, și în [9], prin oxidarea cu oxigenul atmosferic a matricei ionitului, oxidare catalizată de ionii Cu^{2+}.

Lucrarea prezentă își propune să stabilească condițiile optime de fixare a cuprului și de eluare a lui de pe cationiți carboxilici prin compararea schimbului ionic al acestui cation din diverse medii și pe diferite forme ionice ale ionitului. De asemenea, se încearcă stabilirea factorilor ce contribuie la eluarea incompletă a cuprului și la scăderea rezistenței cationiților în forma Cu^{2+}, precum și obținerea unor informații mai ample despre cinetica fixării și eluării cuprului.

1. Date experimentale

A. *Echilibrul de schimb ionic la concentrații mici de cupru*

La concentrații relativ mici (sub o anumită valoare a concentrației în ionit, q_{Cu}), cuprul este reținut reversibil, izotermele de adsorbție și desorbție coincizînd. După determinarea prealabilă a timpului de echilibrare (de 10′÷3h), s-au efectuat determinările punctelor izotermelor de echilibru prin contactare în sistem static la 25°C. Concentrația ionilor Cu^{2+} s-a determinat volumetric (cu complexon) sau colorime-

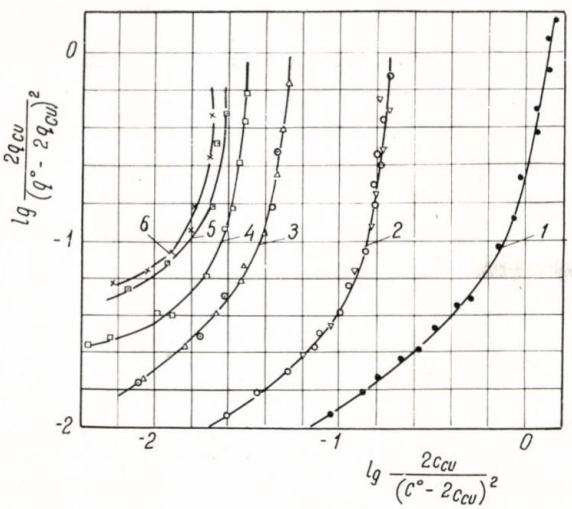


Fig. 1. Reținerea cuprului pe cationiți carboxilici în domeniul de reversibilitate, 25°C.

• • $[Cu(H_2O)_4]^{2+}/H^+$, Merck II, SO_4^{2-}, 0,2 val/l (curba 1)
0 0 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/H^+$, Merck II, SO_4^{2-}, 0,2 val/l (curba 2)
▽▽ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/H^+$, Merck II, Cl^-, 0,2 val/l (curba 2)
⊙⊙ $[Cu(H_2O)_4]^{2+}/Na^+$, Merck II, SO_4^{2-}, 0,05 val/l (curba 3)
ΔΔ $[Cu(H_2O)_4]^{2+}/Na^+$, Merck II, SO_4^{2-}, 0,2 val/l (curba 3)
□□ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/NH_4$, Merck II. SO_4^{2-}, 0,2 val/l (curba 4)
⊡⊡ $[Cu(H_2O)_4]^{2+}/Na^+$, Kastell C 100, Cl^-, 0,5 val/l (curba 5)
× × $[Cu(H_2O)_4]^{2+}/Na^+$, Kastell C 100, Cl^-, 0,1 val/l (curba 6)

tric (prin intensitatea adsorbției soluției în mediu puternic amoniacal), după compoziția soluției. Concentrația ionilor H^+ s-a determinat alcalimetric sau — la concentrații mici — *p*H-metric.

Concentrațiile în faza ionit s-au raportat la 1 g ionit cîntărit în forma H^+ uscată la aer. Capacitatea ioniților carboxilici studiați (ionit Merck II de puritate înaintată; ionit Kastell C 100, cu selectivitate pronunțată pentru metale polivalente) s-a determinat colonar, după saturare cu sodiu (influent NaOH), prin eluarea cu HCl a sodiului reținut și dozarea flamfotometrică a sodiului. S-a găsit capacitatea q_0 = = 4,12, respectiv 5,70 mval/g, pentru cationiții Merck II, respectiv Kastell C 100.

Concentrațiile de echilibru obținute sînt corelate prin izotermele reprezentate în figura 1, în coordonate corespunzînd expresiei simple a legii acțiunii maselor ($q_1^{z_2}/q_2^{z_1}$, în funcție de $c_1^{z_2}/c_2^{z_1}$, z_1, z_2 fiind valențele contraionilor, c_i — concentrațiile lor în soluție apoasă, val/l, iar q_i — concentrațiile lor în ionit, mval/g). Concentrațiile (normalitățile) totale de lucru în faza externă, c_0, au fost suficient de mici pentru ca ele să rămînă invariabile în timpul schimbului; de aceea, izotermele se referă la normalități totale constante ale soluției externe.

În afară de variația proporției cupru/contraion, s-au mai urmărit:

— efectul concentrației totale a soluției, c_0;
— efectul ionului de schimb (Na^+ NH_4^+, H^+);
— efectul formei ionice a cuprului: necomplexat (de fapt $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$) și complexat cu amoniac, în forma $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (ceea ce s-a realizat introducînd în soluție amoniac, de concentrație totală de 10%);
— efectul naturii cationitului.

La schimburile ionice cu Na^+ s-a prevenit hidroliza sărurilor de cupru din soluție prin acidularea acesteia. În scopul de a preîntîmpina legarea ionilor H^+ de către grupele active carboxilice ale ionitului, acidularea soluției a fost limitată la 10^{-3} val/l.

B. *Sorbția de echilibru a cuprului la concentrații mari*

În domeniul încărcărilor q_{Cu} mari ale rășinii ($2q_{Cu}/q_0 > 40 \div 60\%$), s-au adoptat timpi de echilibrare ceva mai mari: 24÷72 h, ca urmare a determinărilor cinetice preliminare, care au stabilit că în acest domeniu cinetica saturării este sensibil mai lentă.

Cu tot timpul mare de contact, datele $q(c)$ în acest domeniu de încărcare nu se situează pe o curbă unică; spre deosebire de domeniul încărcărilor mici, valorile q presupuse a corespunde echilibrului acoperă un cîmp relativ larg în coordonate $q(c)$, după cum se vede din figura 2*a*÷2*c*. Acestea vor fi numite valori q de pseudoechilibru.

Totodată, o verificare specială a reproductibilității pe un grup de 7 determinări (schimbul ionic $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/H^+$, din soluție 0,2N de sulfați pe Merck II la 25°C, cu ionit conținînd inițial numai H^+ și soluții conținînd la 1 l: 0,1 moli $CuSO_4$ și 10% NH_3, la un raport ionit/soluție de lg ionit/80 cm^3) a arătat că aceasta este bine respectată: eroarea medie a determinărilor a fost Δq = 0,1 mmol Cu^{2+}/g ionit, față de o eroare experimentală (corespunzînd valorilor medii de pseudoechilibru — q_{Cu} = 7,42 mmol/g și c_{Cu} = = $1{,}71 \cdot 10^{-2}$ mmol/cm^3) de 0,06 mmol/g.

Abaterile de la reversibilitate constatate sînt de tipurile schematizate în figura 3. În timp ce în domeniul încărcărilor mici valorile q_{Cu} atinse (după ce compoziția fazelor nu mai variază) depind doar de concentrația c_{Cu} a soluției, la încărcări mari q_{Cu} depinde și de valorile concentrațiilor inițiale de cupru, c_{Cu}^0 și

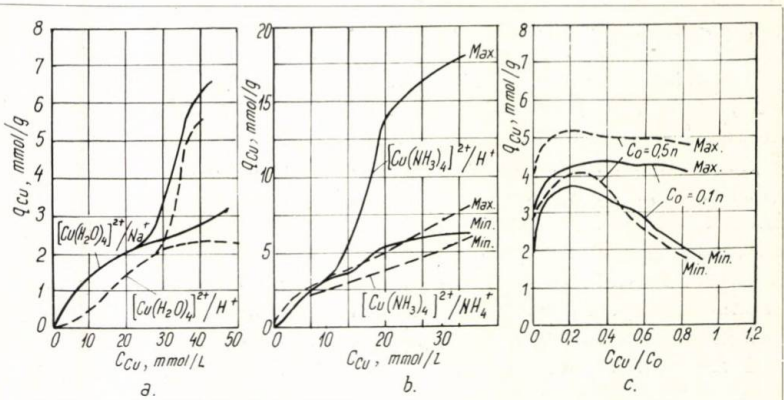


Fig. 2. Încărcarea cu Cu(II) a ioniților carboxilici în domeniul ireversibil, 25°C:

a — SO_4^{2-} 0,2N, Merck II; *b* — SO_4^{2-} 0,2N + 10% NH_3, Merck II; *c* — schimb ionic $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$/ Na^+coion Cl^-, Kastell C 100.

Tabela 1

CONCENTRAȚII – LIMITĂ ALE ZONELOR DE IREVERSIBILITATE LA FIXAREA CUPRULUI PE CATIONIȚI CARBOXILICI; 25°C, FAZĂ EXTERNĂ – SOLUȚIE APOASĂ

Ionit	Merck II	Merck II	Merck II	Merck II	Merck II	Kastell C100	Kastell C100
Ion de schimb	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$
Contraion	NH_4^+	H^+	H^+	Na^+	Na^+	Na^+	Na^+
Coion	SO_4^{2-}	SO^-	SO_4^{2-}	SO_4^-	SO^{2-}	Cl^-	Cl^-
Concentrație totală, c_0, val/l	0,2	0,2	0,2	0,2	0,05	0,1	0,5
Alte substanțe dizolvate	NH_3 10%	NH_3 5%	—	—	—	—	—
Conc. externă limită a Cu^{2+}, c_L, mmol/l	2	9	29	26	17	<0,2	1,3
Încărcarea limită a Cu^{2+}, q_L, mmol/g	1,8	3,1	2	2,2	2,4	1,5	2,1
Încărcarea maximă a Cu, % față de capacitatea de schimb, $100 \cdot 2\ q_{Me}/q_0$	495	890	247	310	190	90	75

q^0_{Cu}, precum și de raportul L/S dintre volumul de lichid și cantitatea de ionit utilizată. În reprezentările din figura $3a \div 3e$, în cazul sorbției reversibile, punctele finale F_1 și F_2 ar trebui să coincidă, cu toată diferența punctelor inițiale I_1 și I_2. În cazul celor trei operații de schimb ionic din figura $3f$, punctul final F_3 al determinării nr. 3, de pantă p_3, intermediară între pantele p_1 și p_2, ar trebui să fie situat în pătratul haşurat.

Valorile-limită ale concentrațiilor de la care începe să se manifeste ireversibilitatea schimbului ionic sînt prezentate în tabela 1. Se observă că există o variație relativ mare a concentrațiilor-limită c_L ale cuprului în faza externă, pe cînd încărcările-limită q_L variază în limite mult mai reduse. Trebuie, de asemenea, de menționat că limitele c_L și q_L reprezintă concentrațiile de la care începe ireversibilitatea să fie suficient de pronunțată, pentru a fi ușor de decelat experimental; probabil, ușoare abateri de la reversibilitate se constată, de asemenea, la concentrații ceva mai mici decît cele indicate în tabelă. Încărcările maxime q_M tabelate, obținute de autori, pot fi probabil depășite alegînd un mod mai complex de variație a compoziției soluției, de exemplu la încărcarea cu gradient de compoziție la intrarea în coloană.

C. *Cinetica fixării cuprului*

Întrucît determinările prealabile ale timpului de contact au arătat că fixarea cuprului este un proces relativ lent, s-a studiat în primul rînd raportul F între încărcările atinse după 30′ și cele de echilibru (respectiv pseudoechilibru), pentru o serie de determinări paralele. Rezultatele sînt prezentate în tabela 2, incluzînd, în general, rapoarte cinetice la fixarea cuprului în domeniul ireversibil; cazurile referitoare la eluarea cuprului, sau la domeniul de încărcări unde schimbul este reversibil, sînt menționate special.

Informații cinetice mai complete s-au obținut pentru fixarea cuprului ca ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ din soluție 0,2N $CuSO_4$ *aq.* conținînd 10% NH_3 și acidulată ușor la $pH = 3,5$, pe cationit Merck II forma NH_4^+. Valorile de echilibru corespunzătoare raportului cantităților

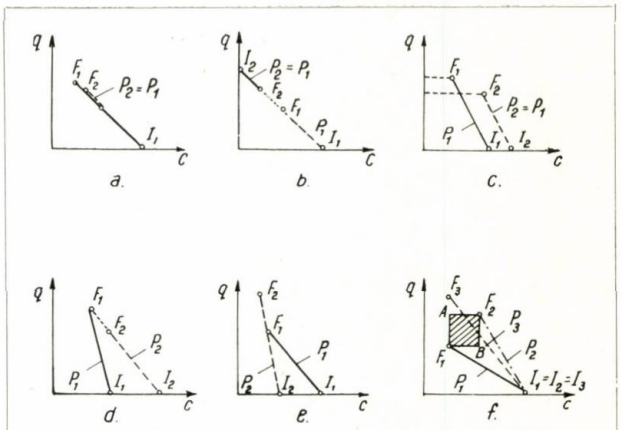


Fig. 3. Tipuri de manifestări de ireversibilitate la contactarea soluțiilor apoase, conținînd Cu(II), cu cationiți carboxilici.

Abaterea de la ireversibilitate: *a, b, d, e*: F_2 diferă de F_1; *c*: $q\ (F_2) < q\ (F_1)$; *f*: F_3 exterior pătratului *ABCD*.

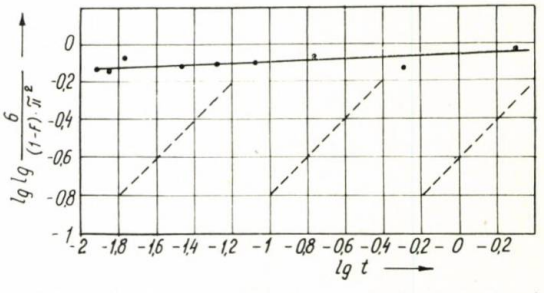


Fig. 4. Cinetica schimbului ionic $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/NH_4^+$ pe cationit Merck II din soluție de sulfat 0,2N cu 5% NH_3, la 25°C. Încărcări Cu(II) în ionit: inițial 0, final 2,4 mmol/g; t – timpul, ore.

Tabela 2

GRADE DE SCHIMB F ATINSE DUPĂ 30' DE CONTACTARE. CATIONIT MERCK II, 25° C, c_0 = 0,2 val/l, COION SO_4^{2-}

Nr.	Ion schimb	Contraion	F,%	$2q_{Cu}/q_0$, % (echilibru)	Observaţii
1	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	NH_4^+	90,1	114	
2	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	NH_4^+	87,2	182	
3	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	NH_4^+	73	220	
4	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	H^+	98,9	46	domeniul reversibil
5	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	H^+	97,5	88	
6	H^+	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	13,2	310	eluare
7	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	H^+	55,2	54	
8	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	H^+	83,8	75	
9	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	H^+	81,7	94	
10	H^+	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	99,5	30	eluare; domeniul reversibil
11	H^+	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	10	77	eluare
12	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	Na^+	65	28	domeniul reversibil

Tabela 3

ELUAREA CU (II) FIXAT PE CATIONIT MERCK II FORMA H^+ DIN SOLUŢII DE SO_4^{2-} 0,2 N ŞI 10% NH_3, CONŢINÎND $[CU(NH_3)_4]^{2+}$ încărcare 6,45 mmol/g; volum eluat 60 ml/g IONIT, durata de conservare a ionitului după fixare: 72 ÷ 144 h

Nr.		1	2	3	4	5	6	7
Tratare prealabilă cu apă (2h); temperatura, °C		25	25	100	100	80	25	25
Tratare cu acid (1h)	Temp., °C	25	25	25	—	—	100	100
	Conc., mol/l	1	0,5	0,1	—	—	0,03	0,1
Randament eluare, η %		4,7	0,3	4,4	0	0	1,2	6,1
Consum acid, mol/mol Cu		196	1700	22	—	—	23	15
Concentraţia Cu (II) în efluent, mmol/l		5,1	0,3	4,7	0	0	1,3	6,6

de lucru (L/S = 30 cm³/g ionit cîntărit în forma H^+ uscată la aer) sînt pentru toată seria: $c_{Cu} = 6 \cdot 10^{-3}$ mol/l şi q_{Cu} = 2,39 m mol/g. Datele cinetice (grad de schimb F în funcţie de timpul de contact, t) sînt prezentate în figura 4, în coordonate corespunzătoare regimului cinetic de difuziune internă.

Determinările cinetice au fost efectuate în sistem static, cu agitare continuă, în vederea excluderii frînărilor difuzional-externe.

D. *Eluarea cuprului de pe cationit*

S-a studiat efectul exercitat asupra eluării cuprului din zona fixării ireversibile, de către o serie de factori reglabili experimental. Scopul urmărit nu a constat atît în determinarea condiţiilor optime de eluare (randamentul acesteia fiind în condiţiile studiate sub 10%, la un consum de acid depăşind de peste 10 ori cantitatea de cupru), cît în obţinerea unor informaţii despre starea fizică a cuprului fixat ireversibil.

În zona fixării reversibile s-a constatat o eluare conformă izotermelor de echilibru al fixării, cu condiţia ca între începutul fixării şi al eluării să nu treacă mai mult de 2÷6 h; în caz contrar, apar şi în acest caz dificultăţi de eluare, mai ales la încărcări mari.

Rezultatele eluării cuprului din zona încărcării ireversibile sînt prezentate în tabelele 3 şi 4; s-au variat parametrii fixării (natura ionului fixat: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ sau $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$; durata şi temperatura), ca şi ai eluării (durată, concentraţia H_2SO_4, temperatura). S-a studiat şi efectul „îmbătrînirii" cuprului fixat în

Tabela 4

ELUAREA Cu (II) FIXAT PE CATIONIT MERCK II FORMA H^+ DIN SOLUȚII DE SO_4^{2-} 0,2n, CONȚINÎND IONI $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$
agent eluant: H_2SO_4 0,2n; 25 °C; 60 ml/g ionit; durata eluării: 2h

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Durată fixare, min.	10	30	1440	30	30	30	30	30
Temperatură fixare, °C	25	25	25	25	45	55	25	25
Încărcare inițială, mmol/g	3,51	3,62	3,69	3,51	3,76	3,81	3,51	3,51
Timp contact cu aerul pentru ionitul în forma Cu^{2+}, h	0,1	0,1	0,1	24	0,1	0,1	72	0,1
Timp contact cu apa pentru ionitul în forma Cu^{2+}, h	0	0	0	0	0	0	0	72
Randament eluare, %	3,9	4	4,2	2,9	5,1	5,4	4,7	1,3
Concentrația Cu în efluent, mmol/l	2,7	2,8	2,9	2,0	3,6	3,8	3,3	0,9

ionit (durata dintre începutul fixării și al eluării), în apă și aer, ca și influența tratării cu apă fierbinte.

2. Discuția rezultatelor

A. *Aplicarea legii acțiunii maselor pentru echilibrul la încărcări mici de cupru*

Datele de echilibru al schimbului ionic pe cationiți carboxilici sînt obținute, de obicei, prin metoda curbelor de titrare [11] și reprezentate în coordonate ($\lg c_{H^+}$) în funcție de $\lg\left[\frac{zq_{Me}}{q_0 - zq_{Me}}\right]$, în vederea tratării echilibrului prin ecuația lui Gregor [12], variantă a ecuației pentru titrarea acizilor slabi în fază omogenă a lui Henderson și Hasselbach:

$$\lg c_{H^+} = C_1 - C_2 \cdot \lg \frac{zq_{Me}}{q_0 - zq_{Me}}, \qquad (1)$$

C_1 și C_2 — constante pozitive, dintre care a doua supraunitară. De exemplu, Gustafson și Lirio [13] găsesc, la titrarea cu hidroxid cupric a unui cationit carboxilic în forma H^+:

$$\lg c_H = -4{,}06 - 1{,}02 \cdot \lg \frac{2q_{Cu}}{q_0 - 2q_{Cu}} \qquad (2)$$

Autorii consideră tratarea prin ecuația lui Gregor inadecvată, din următoarele considerente:

— se poate referi numai la schimbul ionic cu H^+;

— nu ia în considerare activitatea ionilor metalici în soluția externă [în ecuația (1) nu intră c_{Me}];

— se referă la concentrații totale variabile ale soluției, deși o izotermă de schimb ionic — avînd în vedere distribuția concomitentă a două specii ionice — trebuie să mențină constantă normalitatea soluției externe, (respectiv concentrația coionilor) pentru a putea defini concomitent în mod univoc cele două echilibre de distribuție;

— prezintă un caracter empiric, constantele C_1 și C_2 neavînd un sens fizic bine definit; interpretarea obișnuită, conform căreia C_1 ar fi logaritmul constantei de disociere a formei H^+ a rezinatului este greșită, după cum arată Soldatov [14]; în realitate C_1 reprezintă valoarea $\lg c_H$ pentru o încărcare cu metal de 50% din capacitatea de schimb, și valoarea sa depinde de contraionul metalic utilizat.

Din aceste motive, s-a încercat valorificarea datelor prin intermediul formei obișnuite a legii acțiunii maselor aplicată la procese de schimb ionic, modalitate uzuală la tratarea schimbului ionic pe cationiți sulfonici:

$$K_c = \left[\frac{q_{Me}}{c_{Me}}\right]^{\frac{1}{z_{Me}}} \cdot \frac{c_0 - zc_{Me}}{q_0 - zq_{Me}} \qquad (3)$$

unde K_c este constanta concentrațională de schimb ionic. În realitate, ecuația (3) ar trebui scrisă în termeni de activități, dar corecția de activitate, în cazul ioniților-rășinii și al soluțiilor nu prea concentrate, are o pondere relativ mică.

Pentru schimbul ionic Cu^{2+}/H^+ din soluții acide de sulfați, ecuația (3) urmează să ducă la o corelare liniară și de pantă egală cu unu, în coordonatele $\lg[\sqrt{2q_{Cu}}/(q_0 - 2q_{Cu})]$ funcție de $\lg[\sqrt{2c_{Cu}}/(c_0 - 2c_{Cu})]$, unde c_0 și q_0 sînt concentrația totală a ionilor din soluție (val/l), respectiv capacitatea ionitului (4,12 mval/g ionit cîntărit în forma H^+ uscată la aer), iar c_{Cu} și q_{Cu} — concentrațiile metalului în cele două faze, mol/l respectiv mmol/g. Ordonata la origine este interpretabilă ca logaritm al constantei concentraționale de schimb K_c:

$$\lg \frac{2q_{Cu}}{(q_0 - 2q_{Cu})^2} = 2 \lg K_c + \lg \frac{2c_{Cu}}{(c_0 - 2c_{Cu})^2} \qquad (4)$$

Relația (4) poate fi, desigur, valabilă numai pentru schimbul ionic echivalent, cînd $2q_{Cu} < q_0/2$ (încărcări $2q_{Cu}/q_0 < 100\%$).

Examinarea datelor experimentale de echilibru prezentate în figura 1 arată, însă, existența unor abateri mari de la legea acțiunii maselor: panta dependenței $\lg[2q_{Cu}/(q_0 - 2q_{Cu})^2]$ funcție de $\lg[2c_{Cu}/(c_0 - 2c_{Cu})^2]$, în toate cele 8 cazuri studiate, este net diferită de unu, pentru încărcări depășind 10—20%. Tabela 5 prezintă corelarea prin legea acțiunii maselor la schimbul

Tabela 5

VERIFICAREA LEGII ACȚIUNII MASELOR LA SCHIMBUL IONIC PE CATIONIT MERCK II DIN SOLUȚII 0,2n DE SULFAȚI

y, %	$-10^2 \cdot \lg \frac{2g_{Cu}}{(g_0 - 2g_{Cu})}$	Cu^{2+}/H^+		Cu^{2+}/Na^+	
		$2.10^2 \lg K$	$\frac{d\sigma}{d\lambda}$	$2.10^2 \lg K$	$\frac{d\sigma}{d\lambda}$
4	198	— 86	0,6	—	—
5	187	— 92	0,7	43	0,5
6	178	— 96	0,8	33	0,6
8	164	— 99	0,8	27	0,7
10	152	—101	0,9	26	0,9
12	142	—101	1	28	1,2
15	130	—100	1,1	31	1,4
20	112	— 94	1,6	37	1,8
25	97	— 86	2,4	45	2,3
30	83	— 77	2,8	56	3,3
35	69	— 67	3,7	67	5
40	57	— 57	4,1	78	7,5
45	44	— 41	4,7	89	9
50	31	— 25	6	100	11
55	18	— 10	7	112	>15

ionic Cu^{2+}/H^+ și Cu^{2+}/Na^+ pe cationit Merck II din soluții 0,2n de sulfați, în coordonatele logaritmice ale ecuației (4), unde s-a notat:

$$\sigma = \lg \frac{2q_{Cu}}{(q_0 - 2q_{Cu})^2} = -\lg q_0 + \lg \frac{y}{(1-y)^2} \quad (5a)$$

$$\lambda = \lg \frac{2c_{Cu}}{(c_0 - 2c_{Cu})^2} = -\lg c_0 + \lg \frac{x}{(1-x)^2} \quad (5b)$$

în care y și x sînt fracțiile echivalente ale cuprului în fazele ionit, respectiv soluție (y, reprezentînd „încărcarea" cu cupru, este dat de $2q_{Cu}/q_0$ iar $x = 2c_{Cu}/c_0$). Ecuația (4), exprimată prin logaritmele rapoartelor ionice în ionit și soluție, σ și λ, devine:

$$\sigma = 2 \lg K_c + \lambda \quad (6)$$

Se observă din datele tabelei 5 că legea acțiunii maselor în forma simplă (3) nu este deloc îndeplinită: constanta aparentă de echilibru, calculată cu relația (6), variază foarte puternic cu proporția dintre ionii Cu(II) și ionii de schimb. Astfel, la schimbul ionic Cu^{2+}/H^+ o variație de 2 ori a raportului $\frac{x}{(1-x)^2}$ (de la 3 la 6) duce la o variație de 8 ori a mărimii K_c — de la 0,11 la 0,9. De asemenea, panta dependenței σ (λ) este departe de a fi egală cu unu, ea crescînd o dată cu proporția cuprului din sistem de la 1/2 pînă la valori depășind 10.

B. *Selectivitatea schimbului ionic în prezența asocierilor contraion-grupă activă*

Asocierile de acest tip sînt adesea considerate responsabile pentru selectivitatea schimbului ionic. De exemplu, asocierea unei grupe active — marcată R^- — cu ionii H^+:

$$R^- + H^+ \rightleftarrows RH \quad (I)$$

este recunoscută unanim ca fiind cauza marei afinități a ioniților carboxilici pentru ionii H^+, comportarea acestora fiind astfel asemănătoare cu a acizilor slabi în fază omogenă:

$$A^- + H^+ \rightleftarrows AH \quad (II)$$

Paralela dintre reacțiile I și II este susținută de natura asemănării chimice între grupele active ale ioniților carboxilici și cele ale acizilor organici conținînd aceeași grupă funcțională, de alura analogă a curbelor de titrare cu hidroxizi alcalini [15], de valorile apropiate ale constantelor de disociere pentru echilibrele I și II, calculate din aceste curbe: $10^{-4} \div 10^{-6}$ mol/l [16], ca și de similitudinile maximelor de adsorbție spectrală.

Totodată, asocierile contraion-grupă activă sînt tratate adesea ca fenomen mai general, care nu se limitează la ionii H^+, ci poate apărea la orice contraion [14]:

$$R^- + \frac{1}{z} M^{z+} \rightleftarrows RM_{1/z} \quad (III)$$

În cazul cationiților carboxilici, astfel de efecte de asociere au fost puse în evidență pentru cationii metalelor alcalino-teroase [17] și pentru amoniu [18]. Ele sînt, de asemenea, considerate [19] ca răspunzătoare de afinitatea relativ mare a ioniților carboxilici pentru ionii Cu (II). Această opinie se bazează pe formarea unor asociate similare în soluție apoasă, ca, de exemplu, în $(CH_3COO)_2$ Cu *aq.* [20] sau polimetacrilat de cupru solubil [21] (polimerizat liniar), ca și pe modificări caracteristice ale spectrelor de adsorbție [22]. Totuși, corelarea cantitativă a datelor selectivității de schimb pe baza acestui model, cu asocieri între Cu^{2+} și macroanion, nu a reușit în cazul celor două încercări întîlnite în literatură [11, 13], din motive care vor fi explicate în cele ce urmează.

C. *Modelul selectivității schimbului ionic, cu asocieri ale ambilor contraioni cu grupele active*

Tratarea cantitativă a disocierilor va considera ionitul ca fiind format din două faze — o soluție apoasă internă și macroanionul propriu-zis; activitățile în prima fază sînt date de fracțiile echivalente ale contraionilor disociați, iar în cea de-a doua fază de fracțiile molare ale rezinaților, calculate pe baza numărului de grupe active incluse în rezinații diferiților cationi, sau disociate.

În consecință, se propune următorul model pentru tratarea echilibrului de schimb ionic Cu^{2+}/H^+ pe ioniții carboxilici:

$$\frac{1}{q_0} \cdot K_{d_2} = \frac{t_1 \alpha}{z_1} ; \qquad \frac{1}{q_0^2} \cdot K_{d_2} = \frac{t_2 \alpha^2}{z_2} \quad (7a;\ 7b)$$

$$\sqrt{q_0 K_s} = \frac{c_1}{t_1} \cdot \sqrt{\frac{t_2}{c_2}} \quad (8a)$$

$$\sqrt{q_0 K_c} = \frac{c_1}{y_1} \cdot \sqrt{\frac{y_2}{c_2}} \quad (8b)$$

$$t_1 + z_1 = y_1 \quad (9)$$

$$t_2 + z_2 = y_2 \quad (10)$$

$$t_1 + t_2 = \alpha \quad (11)$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (12)$$

în care indicii 1 și 2 se referă la H^+ și, respectiv Cu^{2+}; t_1 și t_2 sînt concentrațiile $\widetilde{q_1}$ și $\widetilde{q_2}$ în soluția apoasă internă (raportate la capacitatea totală de schimb q_0), iar z_1 și z_2 sînt concentrațiile q_{RH} și $q_{RCu_{0,5}}$ în

soluția solidă compusă din rezinați nedisociați și macroanion:

$$t_1 = \frac{\widetilde{q_1}}{q_0}\ ; \qquad t_2 = \frac{\widetilde{q_2}}{q_0}\ ; \qquad z_1 = \frac{q_{\mathrm{RH}}}{q_0}\ ; \qquad z_2 = \frac{q_{\mathrm{RCu}_{0,5}}}{q_0}\ ;$$

α este gradul de disociere al rășinii: $\alpha = q_{R^-}/q_0$; y_1 și y_2 sînt fracțiile echivalente totale ale celor doi ioni în ionit:

$$y_1 = \frac{\widetilde{q_1} + q_{\mathrm{RH}}}{q_0}\ ; \qquad y_2 = \frac{\widetilde{q_2} + q_{\mathrm{RCu}_{0,5}}}{q_0}\ ,$$

K_{d_1} și K_{d_2} sînt constantele de disociere ale rezinaților de H^+ și Cu^{2+}, K_s — constanta „adevărată" de schimb ionic (referitoare la distribuția ionilor H^+ și Cu^{2+} între soluțiile apoase internă și externă), iar K_c — constanta „aparentă" de schimb ionic, care ia în considerare concentrațiile totale de cupru și hidrogen în ionit (concentrații măsurabile, spre deosebire de concentrațiile în soluția apoasă internă sau de concentrațiile rezinaților și de gradul de disociere).

Relațiile (7÷12) permit determinarea izotermei de schimb, la valori cunoscute ale constantelor de echilibru K_{d_1}, K_{d_2} și K_s. Tratarea ce urmează înglobează în constante capacitatea ionică, așa încît, notînd:

$$\frac{q_0}{K_{d_1}} = M; \quad \frac{q_0^2}{K_{d_2}} = N; \quad K_s^2 q_0 = K; \quad \frac{c_2}{c_1^2} = l;$$

$$\frac{K_c^2}{K_s^2} = r; \quad \frac{y_2}{y_1^2 \cdot q_0} = s = rlK \tag{13}$$

relațiile (7a, 7b, 8a și 8b) devin:

$$z_1 = M\ t_1\ \alpha \tag{14}$$

$$z_2 = N\ t_2\ \alpha^2 \tag{15}$$

$$K \cdot l = \frac{t_2}{t_1^2} \tag{16}$$

$$r = \frac{y_2\ t_1^2}{y_1^2\ t_2} \tag{17}$$

Din relațiile (9÷12) și (14÷17) se poate obține dependența $r(l)$ în forma parametrică $r(\alpha)$ și $l(\alpha)$; astfel, înlocuind z_1 și z_2 din (14) și (15) în (9), respectiv (10), apoi mărimile y_1 (α) și y_2 (α) astfel obținute în (12), respectiv (17), se obține:

$$t_1\ (1 + M\alpha) + t_2\ (1 + N\alpha^2) = 1 \tag{18}$$

$$r = \frac{1 + N\alpha^2}{(1 + M\alpha)^2} \tag{19}$$

Din ecuațiile (11) și (18) se determină t_1 (α) și t_2 (α):

$$t_1 = \frac{1 - \alpha - N\alpha^3}{M\alpha - N\alpha^2} \tag{20a}$$

$$t_2 = \frac{M\alpha^2 - (1 - \alpha)}{M\alpha - N\alpha^2} \tag{20b}$$

Înlocuind apoi t_1 și t_2 din (20) în (16) se obține:

$$l = \frac{\alpha\ [M\alpha^2 - (1 - \alpha)] \cdot [M - N\alpha]}{K\ [1 - \alpha - N\alpha^3]^2} \tag{21}$$

Relațiile (19) și (21) constituie dependența parametrică căutată $r(l)$, prin intermediul parametrului α.

Se poate arăta, pe baza relației (19) și (21) că, pentru orice valori ale constantelor de echilibru K_{d_1}, K_{d_2} și K_s:

$$\frac{dl}{dr} \leqslant 0 \tag{22}$$

$$\frac{d\sigma}{d\lambda} \leqslant 1 \tag{23a}$$

și:

$$\frac{d\ \lg\ K_c}{d\lambda} \leqslant 0 \tag{23b}$$

Valori unu ale pantei $d\sigma/d\lambda$ (respectiv zero pentru $d\ \lg\ K_c/d\lambda$ sau $d\ \lg\ K_c/d\sigma$) sînt de așteptat pentru valori foarte mici sau foarte mari ale rapoartelor ionice σ și λ. De exemplu, pentru $M = 10^6$, $N = 0$ și $K_s = 10^2$ (ceea ce indică absența asocierilor ionului bivalent) constanta aparentă K_s variază între 0,1 și 10^{-4}, pe măsura creșterii proporției de ion bivalent; aceleași limite pentru $M = 10^6$, $N = 10^2$ și $K_s = 10^2$ sînt 0,1 și $1{,}12.10^{-3}$, iar pentru $M = 10^6$, $N = 10^4$ și $K_s = 10^2$ vor fi 0,1 și $1{,}02 \cdot 10^{-2}$; în fine, pentru $M = 10^6$, $N = 10^6$ și $K_s = 10^2$ scăderea lui K_c pe măsura creșterii proporției de ion bivalent este între limitele 0,14 și 0,10. Aceste situații ar corespunde fixării cuprului (în formele $[Cu\ (NH_3)_4]^{2+}$ sau $[Cu\ (H_2O)_4]^{2+}$) pe cationit în forma H^+, pentru diverse intensități ale asocierilor cuprului. La schimbul acestor ioni ai Cu (II) cu contraioni monovalenți mai slab asociați, cum ar fi Na^+ sau NH_4^+, K_c scade, de asemenea, cu creșterea proporției de ion bivalent, și anume (pentru $K_s = 10^2$ și $N = 10^4$) de la 10^4 la 470 dacă $M = 0$ și de la 92 la 84 dacă $M = 10^2$. În nici unul din cele opt cazuri din figura 1 prevederile teoretice ale modelului cu asociere nu corespund variației reale a selectivității cu raportul ionic din faza externă. În concluzie, la asocierile contraionilor cu grupa activă se suprapun alte fenomene ce influențează selectivitatea.

D. *Alte procese secundare ce modifică selectivitatea schimbului ionic*

I. Complexarea ionilor de cupru cu cationitul a fost propusă în [23], pentru a explica selectivitatea relativ mare a reținerii acestor ioni pe cationit. Există, de altfel, un paralelism între constantele de stabilitate ale complecșilor Me^{2+}/CH_3COOH în soluții apoase și afinitatea cationiților carboxilici pentru ionii metalici bivalenți [22].

Deși fenomenul complexării cuprului în cationit nu poate fi contestat, se consideră că nici el nu poate explica de ce selectivitatea cationitului pentru cupru crește o dată cu creșterea raportului ionic l (sau s). Într-adevăr, cazul extrem al complexării fără transfer de sarcină (de tip R... Cu^{2+}...R, ca la Kennedy și Davies [24]) corespunde pur și simplu unei constante reale de schimb (K_s) mai mari, pe cînd celălalt caz extrem, al complexării cu transfer total de sarcină (de tip R^-... Cu^{2+}... R^-, ca la Gärtner și Wanjek [25]) are efecte analoge cu creșterea constantei de asociere cuprurășină. În ambele cazuri, efectul asupra selectivității este pozitiv; dar acest efect nu crește o dată cu raportul ionic l, ci scade o dată cu creșterea lui l (pentru transferul total de sarcină) sau nu depinde de l (la complexarea fără transfer de sarcină); ambele situații contravin concluziilor experimentale.

II. Complexarea mixtă a ionilor de cupru cu molecule NH_3 şi H_2O poate influenţa selectivitatea reţinerii, dacă proporţia complecşilor $[Cu(NH_3)_i\ (H_2O)_{4-i}]^{2+}$ este diferită în fazele externă şi internă, cum par să arate datele lui Stokes şi Walton [26]. De aceea, la determinarea izotermelor de fixare a cuprului amoniacal (curbele *2* şi *4*, fig. 1) au fost luate măsuri de evitare a acestui efect prin alegerea unei astfel de concentraţii a amoniacului în soluţie, încît să predomine chiar în faza externă complecşii cu patru molecule de amoniac. Concentraţiile globale de amoniac şi coion fiind în soluţie de 5,8 mol/l, respectiv 0,2 mol/l, concentraţia minimă de amoniac liber este de 5,6 mol/l. Avînd în vedere constantele de stabilitate date de Bjerrum [27]: lg $K_1 = 3{,}99$; lg $K_2 = 7{,}33$; lg $K_3 = 10{,}06$ şi lg $K_4 = 12{,}03$ (respectiv pentru complecşii cu una, două, trei şi patru molecule NH_3), rezultă următoarea repartiţie a cuprului între cei cinci complecşi aquo-aminici: $[Cu(H_2O)_4]^{2+} < 3.10^{-14}\%$; $[Cu(H_2O)_3NH_3]^{2+} < 2.10^{-9}\%$; $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} < 2.10^{-5}\%$; $[Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+} < 0{,}06\%$; $[Cu(NH_3)_4]^{2+} > 99{,}94\%$.

Chiar dacă se admite, după Stokes şi Walton [26], o deplasare spre dreapta cu 1,5—2 unităţi logaritmice a curbei de formare a complecşilor în ionit, faţă de faza apoasă omogenă, ionitul va conţine cel puţin 94% ion tetraaminocupric, şi maximum 6% ioni $[Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+}$, respectiv maximum 0,2% ioni $[Cu(H_2)_2\ (NH_3)_2]^{2+}$. Rezultă că prezenţa unor proporţii diferite de ioni aquo-aminici în ionit şi soluţie nu poate modifica esenţial selectivitatea fixării Cu (II) pe ioniţii în forma H^+ sau HN_4^+, utilizaţi, deoarece în ambele faze predomină puternic în condiţiile de lucru alese aceeaşi specie ionică — $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; variaţia posibilă a selectivităţii fixării ca urmare a schimbării proporţiei $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/[Cu(NH_3)_3(H_2O)]^{2+}$ în ionit este de maximum lg (1/0,94) = 0,03 unităţi logaritmice.

III. Formarea complecşilor contraion-coion a fost propusă [29] (ca şi în cazul altor cationi de metale tranziţionale sau al altor cationiţi) pentru a explica amploarea sorbţiei superstoechiometrice, observată adesea la schimbul ionic al acestor cationi. În general se admite că este vorba de o disociere incompletă a sării cationului respectiv [30], în cazul de faţă de predominarea speciei $[Cu\,Cl(H_2O)_3]^+$ sau $[Cu(HSO_4)(H_2O)_3]^+$, după natura coionului.

Analiza ionitului a arătat, însă, că în condiţiile de lucru alese concentraţia de Cl^- sau SO_4^{2-} în ionit nu a depăşit 0,1% nici la cele mai mari valori ale rapoartelor ionice studiate (cu excepţia sorbţiei din $CuCl_2$ aq. 0,5n, unde proporţia Cl/Cu a atins 2%, pentru încărcări de 70—80%). Se poate conchide că efectul asupra selectivităţii al adsorbţiei complecşilor cu sarcină +1 în loc de +2, sarcina normală, este neglijabil.

Analizele de coion în ionit menţionate arată, de asemenea, că sorbţia de electrolit — propusă de Gorškov [28] drept cauză posibilă a variaţiilor de selectivitate — nu poate juca un rol important în condiţiile studiate.

Complecşii contraion-coion neutri sau de sarcină negativă (la complexarea cationilor), slab adsorbiţi la concentraţii totale sub 0,5n ale soluţiei, pot juca un rol important în selectivitatea cationiţilor numai atunci cînd proporţia lor în faza soluţie variază de-a lungul izotermei; în condiţiile de lucru însă, concentraţiile în faza externă a complecşilor $[Cu\,Cl_2(H_2O)_2]$, $[CuCl_3(H_2O)]^-$, $[CuCl_4]^{2-}$ sau a complecşilor analogi cu HSO_4^- sînt atît de mici, încît efectul lor poate fi neglijat.

IV. Formarea complecşilor cuprului cu ionii hidroxil nu poate fi exclusă apriori dintre cauzele variaţiei selectivităţii, deoarece dintre toţi liganzii cunoscuţi ionii OH^- dau complecşii cu constantele de stabilitate cele mai mari, pentru orice metal polivalent [31].

Pentru aprecierea rolului jucat de complecşii $[Cu(OH)_i(H_2O)_{4-i}]^{+2-i}$ asupra selectivităţii a trebuit să se evalueze în prealabil constantele de stabilitate K_i a acestor complecşi, pe baza unui procedeu indicat într-o lucrare anterioară [32]. S-au obţinut următoarele valori ale constantelor: lg $K_1 = 7{,}8$; lg $K_2 = 13{,}2$; lg $K_3 = 19{,}2$; lg $K_4 = 16{,}8$.

Proporţia în soluţie a complecşilor aquo-hidroxocuprici este diferită în cazurile studiate. Proporţia maximă de complecşi cu ioni OH^- (în interiorul domeniului fixării reversibile a cuprului) este atinsă pentru schimbul Cu^{2+}/Na^+ din soluţii 0,2n; la valoarea maximă a *p*H de lucru (3,5) corespunde o concentraţie de P_w/antilog *p*H = $10^{-14+3,5} = 3{,}1.10^{-11}$ mol OH^-/l, de unde următoarele proporţii ale complecşilor: $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, 99,95%; $[Cu(H_2O)_3OH]^+$, 0,05%; $[Cu(H_2O)_2(OH)_2]$, $1{,}6.10^{-6}$ %; toţi complecşii anionici, 5.10^{-15}%.

Proporţia de cation monovalent $[Cu(H_2O)_3OH]^+$ în ionit nu poate fi nici ea mult mai mare; după Marcus [33], complecşii cu liganzi anionici sînt mai slab reţinuţi de cationiţi decît complecşii cu liganzi neutri (inclusiv decît cationii „necomplexaţi", deci de fapt complexaţi cu apă), dar se citează anumite excepţii, ca, de exemplu, complecşii cobaltici cu Cl^- [30]. Chiar admiţînd un coeficient de selectivitate $CuOH^+/Cu^{2+}$ de 100, proporţia acestor ioni în ionit va fi de $\frac{0{,}05.100}{99{,}95} = 1:20$, aşa încît efectul maxim asupra selectivităţii Cu^{2+}/H^+ (sau Cu^{2+}/Na^+, Cu^{2+}/NH_4^+) este de $\lg\left(1+\frac{1}{20}\right) = 0{,}03$ unităţi logaritmice.

Se poate conchide că niciuna dintre cauzele enumerate — asocierile celor doi contraioni cu grupa activă, complexarea cuprului cu cationitul, cu liganzi neutri, cu coioni sau cu hidroxil, ca şi adsorbţia de electrolit — nu pot explica variaţia selectivitate-încărcare constantă experimental.

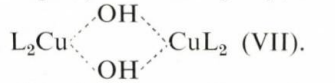
E. *Formarea complecşilor polinucleari de cupru în ionit*

Se menţionează drept cauză posibilă a reţinerii superstoechiometrice pe ioniţi carboxilici [34] formarea unor complecşi polinucleari în cazul Fe (III), Be (II), UO_2^{2+} şi Th (IV). Într-adevăr, o astfel de ipoteză poate explica depăşiri oricît de mari ale capacităţii ionitului; de exemplu, pentru un ion bivalent Me^{2+}, formarea unui complex $[Me_nX_pY_q]^{2n-q}$ (cu *X*-ligand neutru şi *Y*-ligand anionic) poate duce

la creşteri de $\frac{n}{n-q/2}$ ori ale capacităţii ionitului, ceea ce poate însemna, de exemplu, 600% pentru $n = 3$ şi $q = 5$; în acelaşi timp, fixarea sub formă de complex mononuclear $[MeX_pY]^-$ poate duce doar la o dublare a capacităţii de schimb.

Pentru datele obţinute de autori reţinerea superstoechiometrică este situată în domeniul schimbului ireversibil, în care, după cum se va arăta, reţinerea se face printr-un mecanism de precipitare. Totuşi, formarea de complecşi polinucleari constituie în mod natural o etapă intermediară a precipitării şi, în plus, va permite explicarea variaţiei neobişnuite a selectivităţii fixării — creşterea puternică a acesteia o dată cu creşterea încărcării.

Nu există în literatură date cantitative asupra echilibrelor de formare a complecşilor polinucleari de cupru. Este stabilită, însă, existenţa a numeroase săruri bazice şi a unor oxihidroxizi de cupru solizi, puţin solubili. Unele dintre aceste combinaţii sînt capabile de disociere ionică, de exemplu $Cu_2(OH)_3Cl$, care în stare solidă se comportă ca un ionit, schimbînd ionii Cl^- [35]. Despre structura acestor complecşi polinucleari se ştie că ea comportă punerea în comun a unor liganzi anionici, de exemplu: $L_3Cu....OH....CuL_3$ (IV); $L_3Cu....O....CuL_3$ (V); $L_3Cu....NH_2....CuL_3$ (VI), fiind posibili şi complecşi cu două punţi, ca de exemplu:



(VII).

Cu toate dificultăţile experimentale de studiu s-a stabilit că formarea de oxo-complecşi (tip V) şi hidroxo-complecşi polinucleari (tip IV) este o regulă la hidroliza tuturor metalelor (Sillén [36]). Pentru metale cu tendinţă mică de formare a unor anioni oxigenaţi, metale printre care se înscrie şi cuprul, formarea oxo- şi hidroxo-complecşilor polinucleari este favorizată la valori *p*H intermediare; Aveston [37] arată că la *p*H-uri mici predomină aquo-complecşii, pe cînd la *p*H-uri mari predomină hidroxo-complecşii mononucleari.

Prezenţa complecşilor polinucleari este favorizată în ionit de acţiunea următorilor factori:

— concentraţia mai mare a ionilor metalici faţă de soluţia externă;

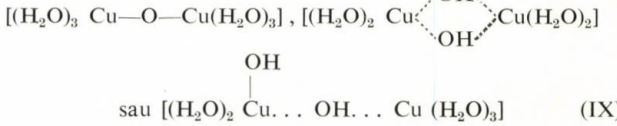
— concentraţia mai mică a ionilor de hidrogen (şi, deci, mai mare a ionilor OH^-) în comparaţie cu soluţia externă (datorită asocierii foarte puternice între ionii H^+ şi grupele active carboxilice);

— constanta dielectrică sensibil mai mică în ionit (după Rice şi Nagasawa [38]: $D = 2$—30 în ionit, faţă de 70—75 în faza externă), favorizînd asocierile ionilor $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ şi OH^-.

Se poate arăta că variaţia rapoartelor ionice *s* şi *l*, în cazul formării în ionit a unei proporţii importante de complecşi polinucleari, corespunde variaţiei experimentale $d\sigma/d\lambda > 1$. De exemplu, pentru cazul predominării în soluţie a cuprului necomplexat, iar în ionit a complexului binuclear bivalent şi ţinînd cont numai de asocierea în ionit R^-H^+, dar considerînd pentru simplificare absente asocierile R^-Cu^{2+}, se obţin valori ale pantei $d\sigma/d\lambda$ variind de la $\frac{5}{2}$ (la valori mici ale rapoartelor ionice, pentru care, însă, în ionit vor predomina totuşi ionii $Cu(H_2O)_4^{2+}$, ducînd la valori $d\sigma/d\lambda \leqslant 1$) pînă la ∞, pentru încărcări de 100%; verticalitatea dependenţei $\sigma(\lambda)$ este obţinută la valori $l_v = 2^{-3/2}M(K^{\times})^{-1/4}$, unde M este constanta de asociere a ionilor H^+ cu ionitul, iar $K^{\times}$—constanta de echilibru al schimbului ionic:

$$\frac{1}{2}[Cu_2(OH)_2]^{2+}\ aq. + H^+_{rez} \rightleftarrows \frac{1}{2}[Cu(OH)_2]_{rez} + H^+aq. \quad \text{(VIII)}$$

În (VIII) s-a simbolizat prin $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$ oricare dintre complecşii binucleari bivalenţi, ca, de exemplu:



sau $[(H_2O)_2Cu...OH...Cu(H_2O)_3]$ (IX)

Concluziile privind panta dependenţei $d\sigma/d\lambda$ nu se schimbă atunci cînd se consideră complecşi polinucleari cu altă valenţă sau alt număr de atomi de cupru.

Astfel tabloul stoechiometriei fixării cuprului pe ioniţi carboxilici în forma H^+ este următorul:

I. La rapoarte ionice *l* foarte mici, ponderea acestor complecşi va fi foarte mică atît în faza ionit, cît şi în faza externă, concentraţia complexului cu *p* atomi de cupru variind proporţional cu puterea *p* a concentraţiei cuprului (la concentraţie constantă de ioni H^+). În acest domeniu al rapoartelor ionice, panta dependenţei $\sigma(\lambda)$ este dată, mai ales, de echilibrul Cu^{2+}/H^+ (sau Na^+, sau NH_4), şi de asocierile contraioni-grupă activă, luînd în consecinţă valori care scad de la unu (pentru $l \to 0$) la valori subunitare (pentru valori *l* ceva mai mari).

II. La rapoarte ionice *l* ceva mai mari, în soluţia externă va continua să predomine cuprul necomplexat, pe cînd în ionit vor juca un rol din ce în ce mai mare complecşii polinucleari, valoarea medie a gradului de polimerizare, $\bar{p}$, crescînd o dată cu raportul ionic. În acest domeniu, panta $d\sigma/d\lambda$ creşte treptat, depăşind rapid unu şi tinzînd către valori mult mai mari decît unitatea.

III. Pentru valori *l* şi mai mari, în soluţie predomină încă ionul necomplexat, pe cînd în ionit va lua amploare un alt proces — precipitarea hidroxidului sau oxi-hidroxidului cupric, ce se va analiza la punctul 3.

F. *Variaţia izotermei de schimb cu natura ionitului şi contraionului, cu natura şi concentraţia coionului şi agentului complexant*

I. La schimbul ionic Cu^{2+}/H^+ din soluţie amoniacală s-a arătat la punctul D II că dintre ionii mononucleari predomină, atît în soluţie, cît şi în ionit, ionii $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Din distanţa curbelor *2* şi *1* (referitoare la schimburile $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/H^+$, respectiv $[Cu(H_2O)_4]^{2+}/H^+$) la încărcări mici, distanţă de 0,5—0,6 unităţi logaritmice, se poate deduce că pentru procesul de schimb:

$$\frac{1}{2}[Cu(H_2O)_4]^{2+}_{rez} + \frac{1}{2}[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{aq.} \rightleftarrows \frac{1}{2}[Cu(H_2O)_4]^{2+}_{aq.} + \frac{1}{2}[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{rez} \quad \text{(X)}$$

constanta aparentă de schimb este $1{,}7 \div 2$ (respectiv $\sqrt{\text{antilog}\,(0{,}55 \pm 0{,}5)}$). Această constantă aparentă in-

clude, pe lîngă constanta adevărată de schimb, constantele de asociere contraion-ionit pentru $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, respectiv $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Asocierile cu grupa carboxilică sînt mai puternice pentru al doilea ion (în primul rînd, din cauza dimensiunilor mai reduse ale acestuia), aşa încît diferenţa reală de afinitate a celor doi ioni este probabil dublă ($K = 3 \div 4$).

II. Natura coionului nu pare să influenţeze sensibil fixarea cuprului: în soluţie 0,2 N schimbul ionic $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/H^+$ pe cationit Merck II duce la o curbă comună σ (λ) atît pentru soluţii de clorură, cît şi pentru sulfaţi. Coroborat cu absenţa unor cantităţi decelabile de coioni în faza ionit, acest fapt denotă disocierea totală a sărurilor de cupru la concentraţiile de lucru, de unde absenţa influenţei naturii coionului asupra echilibrului de fixare.

III. Curbele *2* şi *4*, simbolizate în figura 1 prin „$[Cu(NH_3)_4]^{2+}/H^+$" şi „$[Cu(NH_3)_4]^{2+}/NH_4^+$", diferă prin starea iniţială a ionitului (în forma H^+, respectiv NH_4^+) şi prin concentraţia agentului complexant în soluţie: 5%, respectiv 10%, NH_3. Se poate arăta că, la echilibru, în domeniul concentraţiilor ionice studiate, proporţia $[NH_4^+]/[H^+]$ în soluţie este de fapt în ambele cazuri mult superioară unităţii şi practic constantă pentru fiecare din curbe, şi anume de aproximativ $2{,}8.10^{-14}/10^{-4{,}6} = 10^{9{,}86}$ pentru curba *2* şi *5*, $6.10^{-14}/10^{-4{,}6} = 10^{10{,}16}$ pentru curba *4* ($10^{-4{,}6}$ fiind constanta de bazicitate a hidroxidului de amoniu, 10^{-14} — produsul ionic al apei, iar 2,8 şi 5,6— concentraţiile molare aproximative de amoniac corespunzînd la procente de greutate de 5 şi 10%).

Faptul că izotermele 2 şi 4 sînt aşa de îndepărtate, la valori egale ale concentraţiilor de cupru şi de amoniu în soluţie (în ambele cazuri, $[NH_4^+] = c_0 - 2c_{Cu}$, aşa încît, deoarece $c_o = 0{,}2$ val/l pentru ambele curbe, la valori *l* egale corespund concentraţii $[NH_4^+]$ în soluţii egale) arată că reţinerea cuprului este puternic influenţată de concentraţia ionilor H^+, care diferă între cele două curbe în raportul 1:2 (la aceeaşi valoare *l*). Prezenţa în soluţie a unei cantităţi infime de H^+ (circa $3{,}6.10^{-11}$ mol/l pentru izoterma 2 şi $1{,}8.10^{-11}$ pentru izoterma 4) influenţează extrem de puternic fixarea cuprului, deplasînd izoterma cu $0{,}8 \div 1$ unităţi logaritmice, la o creştere de numai două ori a concentraţiei ionilor H^+. Aceasta confirmă rolul jucat de formarea complecşilor polinucleari ai cuprului, complecşi a căror concentraţie este puternic dependentă de concentraţia ionilor OH^-. Cît despre complecşii mononucleari Cu^{2+}/OH^-, aceştia nu pot exista în cantităţi importante (raportul constantelor de stabilitate pentru complecşii $[CuOH(H_2O)_3]^+$ şi $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ este, în unităţi logaritmice, de —4,3, iar raportul $[OH^-]/[NH_3]^4$ de —5,3, respectiv —6,8 unităţi, de unde o proporţie de $10^{-9{,}6} : 1$ şi $10^{-11{,}1} : 1$ între cei doi complecşi).

Din cauza concentraţiei mult mai mari de ioni OH^- în soluţie, pentru izotermele 2 şi 4 în comparaţie cu 1, formarea în ionit a complecşilor polinucleari devine importantă la rapoarte ionice *l* mult mai mici în cazul primelor două izoterme; astfel, valoarea $\lambda^\times$ la care începe să predomine efectul formării complecşilor (determinată, cu aproximaţie, ca valoarea la care panta $d\sigma/d\lambda$ devine egală cu 1) este de $\sim$—0,5—1,2 şi respectiv 1,85, pentru curbele *1*, *2* şi *4*.

IV. La schimbul ionic Cu^{2+}/Na^+, concentraţia ionilor OH^- în soluţie este de $10^{-10{,}5}$, *p*H-ul de echilibru fiind menţinut la 3,5 în diferitele determinări. Contraionul predominant în soluţie este Na^+, pentru întregul domeniu de încărcare studiat. Forma preponderentă a cuprului în soluţie este $Cu(H_2O)_4^{2+}$; în ionit, la concentraţii mici de cupru, predomină aceeaşi specie, iar la concentraţii mari — complecşii polinucleari.

Selectivitatea aparentă a schimbului este mult mai mare decît la schimbul cu ioni H^+ (cu aproximativ 1, 2 unităţi logaritmice, la încărcări mici, unde panta $d\sigma/d\lambda$ este 1), din cauză că ionii Na^+ nu se asociază cu grupele active, spre deosebire de ionii H^+. În ceea ce priveşte asocierea ionilor $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ cu răşina, trebuie admis că acest fenomen este important, mai ales pe răşina selectivă Kastell C 100, unde selectivitatea ionitului pentru cupru este de circa 10 ori mai mare.

Efectele concentraţiei totale ale coionilor ($0{,}02 \div 0{,}5n$ pentru curba *3*, din soluţii de sulfat, pe Merck II; 0,1 şi $0{,}5n$ pentru curbele *5* şi *6*, din mediu de cloruri, pe Kastell C 100) sînt reduse, ele crescînd la concentraţii mari — cazul curbelor *5* şi *6* —, unde începe să joace un rol mai însemnat adsorbţia de electrolit.

3. Sorbţia cuprului pe ioniţi în domeniul ireversibil

Caracteristicile sorbţiei cuprului în acest domeniu sînt:

— reţinerea unor cantităţi superstoechiometrice de cupru (coloana q_M/q_0, tabela 1) depăşind de 8 ori capacitatea răşinii, în cazul cationitului Merck II; reţinerea incompletă a cuprului la orice valoare a raportului ionic, pentru Kastell C 100;

— fenomenele de ireversibilitate a fixării, de tipurile din figura 3;

— cinetica de fixare de tip special, lentă şi cu o pantă mult mai redusă decît panta prevăzută de teoria clasică a difuziunii în ioniţi, conform căreia $dy/dx = 1$ (fig. 4);

— existenţa unor „domenii" de fixare în funcţie de concentraţiile iniţiale ale fazelor, în locul unor curbe unice de fixare $q(c)$;

— dificultăţi mari de eluare a cuprului, conform datelor din tabelele 3 şi 4.

Explicarea concomitentă a acestor caracteristici poate reuşi numai admiţînd formarea în porii ionitului a unor precipitate de hidroxid cupric, eventual de oxihidroxid. Formarea unor astfel de precipitate în ioniţi este prezumată şi în [39], ca şi — pentru cazul particular al fixării metalelor grele pe cationiţi carboxilici — în [23].

Este de presupus că această formare de precipitate depinde nu numai de concentraţiile speciilor ionice prezente, ci şi de distribuţia porozităţii răşinii, Goldring [40] arătînd că precipitarea în ioniţi poroşi este puţin probabilă în cazul porilor de dimensiuni mici, din cauza energiei superficiale foarte mari. Se poate conchide că în cazul ionitului Kastell C 100 porozitatea este relativ uniform distribuită, ceea ce duce la o blocare rapidă a sorbţiei prin obturarea canalelor de circulaţie a soluţiei şi, deci, la valori subunitare a capacităţii maxime de reţinere. În acelaşi timp, ionitul Merck II pare să conţină zone alter-

nante cu structură microporoasă şi zone în care predomină macroporii, ceea ce permite circulaţia liberă a soluţiei prin granula ionitului, chiar după ce s-au depus în macropori cantităţi importante de hidroxid cupric.

Formarea precipitatului $Cu(OH)_2$ în ionit este favorizată de concentraţia mult mai mare a ionilor de cupru în ionit, în raport cu concentraţia lor în soluţie, precum şi de constanta dielectrică mai mică a soluţiei interne, în comparaţie cu cea externă. Începutul precipitării (c_L, q_L din tabela 1) este greu previzibil, din cauză că forma predominantă a cuprului în ionit în zona de încărcare corespunzătoare este forma de complecşi polinucleari; pentru condiţii comparabile se poate, însă, prevedea că valoarea c_L a concentraţiei cuprului este invers proporţională cu pătratul concentraţiei în soluţie a ionilor OH^-; astfel, pentru primele două coloane din tabela 1, raportul concentraţiilor OH^- este 2 : 1 (determinat de aceeaşi valoare a raportului concentraţiilor totale de amoniac), în timp ce raportul concentraţiilor de cupru este 2 : 9, aşa încît:

$$[c_{Cu}] \cdot [c_{OH^-}]^2 \text{ (coloana II)}/[c_{Cu}] \cdot [c_{OH^-}]^2 \text{(col. I)} = \frac{2^2 \cdot 2}{1^2 \cdot 9} = 0{,}89,$$

valoare apropiată de unitate.

Formarea precipitatului este un proces lent, de tip nucleaţie, după cum rezultă din examinarea gradelor de eluare obţinute în condiţii diferite; conservarea ionitului în apă reduce gradul de eluare în comparaţie cu conservarea în aer a ionitului spălat, ceea ce pare să indice că ionii încă liberi din ionit au un rol important în procesul de formare a precipitatului. Multe caracteristici ale fixării în domeniul ireversibil rămîn, însă, imprevizibile, atît timp cît nu se aplică metode directe pentru decelarea formării de precipitate şi, mai ales, cît nu sînt încă cunoscute valorile constantelor de stabilitate ale complecşilor polinucleari, formaţi în faza imediat anterioară precipitării.

Concluzii

1. Reţinerea cuprului pe ioniţi carboxilici este reversibilă numai în cazul soluţiilor diluate de Cu(II), şi anume sub 0,03 mol/l (2g/l); procesele tehnologice care folosesc aceşti ioniţi sînt aplicabile doar la o încărcare maximă de 30—50% din capacitatea răşinii, la sfîrşitul etapei de fixare. În cazul depăşirii valorilor-limită ale concentraţiei cuprului în soluţie sau ale încărcării la sfîrşitul fixării, eluarea este incompletă. Pentru eluare urmează să fie folosite soluţii acide cît mai concentrate (în măsura în care nu se degradează ionitul), concentraţia cuprului în echilibru cu efluentul fiind aproximativ proporţională cu pătratul concentraţiei acestuia.

2. În domeniul fixării reversibile a cuprului, pe măsura creşterii concentraţiei acestuia, speciile predominante în ionit sînt la început ionii bivalenţi de cupru necomplexat (sau de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, în medii amoniacale), şi apoi complecşii polinucleari oxo- sau hidroxocuprici. Asocierile contraionilor cu grupele active duc la creşteri relativ lente ale încărcării cu concentraţia externă a cuprului, în domeniul concentraţiilor mici. La concentraţii mai mari de cupru, la care în ionit predomină complecşii polinucleari, încărcarea ionitului creşte mult mai rapid decît concentraţia externă.

3. Domeniul fixării ireversibile a cuprului prezintă particularităţi, cum ar fi dependenţa de condiţiile iniţiale a încărcării de echilibru (care în mod obişnuit depinde numai de compoziţia fazei externe), precum şi o viteză de schimb foarte mică, mai ales în perioada finală. Limitele şi amploarea fixării ireversibile sînt determinate de omogenitatea distribuţiei spaţiale a micro- şi macroporilor ionitului, încărcările maxime variind de la valori subunitare pînă la sorbţii superstoechiometrice depăşind de circa 10 ori capacitatea de schimb a ionitului. Particularităţile fixării în acest domeniu pot fi explicate prin apariţia unor precipitate de oxi- şi hidroxizi de cupru în macroporii ionitului.

Bibliografie

1. Samuelson, O. „Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry", Almqvist & Wiksell, Stockholm, tr. rusă Himiya, Moscova 1966.
2. Šemyakin, F. M. şi Stepin, V. V., „Analiza metalelor prin cromatografie de schimb ionic", ed. Metallurgiya, Moscova 1965.
3. Honda, M. Japan Analyst **4**, 1955, p. 384
4. Tătaru, S. A. şi Ştefănoiu, D. St. Cerc. Met. Bucureşti **4**, 1961, p. 475.
5. Plaksin, I. N. şi Tătaru, S. S. „Hidrometalurgia cu utilizarea ioniţilor", ed. Metallurgiya, Moscova 1964.
6. Jacobi, J. S., Mining. Engng. **15**, nr. 9, 1964, p. 56.
7. Černobrov, S. M., Zav. lab. **11**, 1963, p. 1 281.
8. Ionescu, T., Stoica, F. şi Daneş, S., Rev. Roumaine Chimie **13**, 1968, p. 81.
9. Adel, I. B. şi Dmitriev, S. S. În culegerea „Ionnyi obmen i ego primenenie" red. K. V. Čmutov, ed. A.N.S.S.R., Moscova 1959, p. 255.
10. Yankovskiy, K. A., J. Prom. Him. **13**, nr. 1, 1941.
11. Libinson, G. S., „Proprietăţile fizico-chimice ale cationiţilor carboxilici", ed. Nauka, Moscova 1969.
12. Gregor, H., Hamilton, M. ş.a., J. Phys. Chem. **59**, 1955, p. 874.
13. Gustafson, R. L. şi Lirio. J. A., J. Phys. Chem. **69**, 1965, p. 2 849.
14. Soldatov, V. S., „Echilibre simple de schimb ionic", Nauka i Tehnica, Minsk 1972
15. Helfferich, F. „Ionenaustauscher" Vlg. Chemie GMBN, Weinheim Bergstr. 1959.
16. Griessbach, R. „Austauschadsorption in Theorie und Praxis", Akademie Vlg., Berlin 1957.
17. Morozov, A. A., Olenovič, N. L. ş.a. Ukr. him. J. **27**, 1961, p. 750.
18. Soldatov, V. S. „Termodinamika ionnogo obmena", red. Inst. Gh. gen. şi anorg. al Acad. St. Beloruse, p. 136/44, ed. Nauka i Tehnika, Minsk 1968.
19. Helfferich, F. J. Am. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 3 237 şi 3 242.
20. Tolmačeva, Yu. A. Izv. VUZov, Himiya i him. tehnol. **8**, 1965, p. 55.
21. Jacobson, A. L. J. Polymer Science **57**, 1962, p. 321.
22. Tolmačev, V. N., Lomako, L. A. ş.a. Ukr. him. J. **32**, 1966, p. 334.
23. Sinyavski, Y „Ioniţi selectivi", ed. Tehnika, Kiev 1967.
24. Kennedy, J., Davies, R. V. Chem. Ind. **12**, 1956, p. 378.
25. Gärtner, K., Wanjek, H. Z. Physik. Chem. Leipzig **221**, 1962, p. 391.
26. Stokes, R. H., Walton, H. F. J.A.C.S. **76**, 1954, p. 3 327.
27. Bjerrum, J. „Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", Copenhagen, 1957.
28. Gorskov, V. I., Vorontzova, O. N., Safonov, M. S., op. cit. [18], p. 99.
29. Trémillon, B. „Les séparations sur des resins échange uses d'ions" Gauthier-Villars, Paris 1967.
30. Diamond, R. M., Whitney, D. C., cap. 4. „Selectivitatea ioniţilor în soluţii apoase diluate şi concentrate", în vol. „Ion Exchange. A series of Advances", I, red. J. A. Marinsky, ed. Marcel Dekker, New York 1966.
31. Beck, M. T. „Chemistry of Complex Equilibria", ed. Akadém., Budapest 1970.
32. Daneş, F., Daneş, S. Revista de chimie 1975 (în curs de publicare).
33. Marcus, Y „Metode de schimb ionic în studiul complexării ionilor din soluţie", cap. 7, op. cit [30].
24. Kazantzev, E. N., Denisov, A. N. J. neorg. him. (rus) **8**, 1963, p. 2 198.
35. Neugebauer, W., Schäfer, H. Z. anorg. allg. Chem. **273**, 1953, p. 227 şi **274**; 1953, p. 281.
36. Sillén, L. G. Quart. Rev. **13**, 1959, p. 146.
37. Aveston, J., Anacher, E. W., Johnson, J. S. Inorg. Chem. **3**, 1964, p. 735.
38. Rice, S. A., Nagasawa, M. „Polyelectrolyte Solutions", Academic Press, New York 1961.
39. Deuel, H., Hutschneker, K., Solms, J. Z. Elektrochem. **57**, 1953, p. 172.
40. Goldring, L. S. cap. 2 „Neomogenitatea şi proprietăţile fizico-chimice ale ioniţilor", op. cit. [30].

SANDA MURGULESCU-DRĂGOI

Constantele de distribuție și formarea benzilor cromatografice de uraniu pe coloane cu schimbători de ioni în sistemul apă-glicerină

D.C. 541. 123. 2: 546. 791

The distribution constants of U(VI) in the water – glycerine system on Vionit CS 3 resin are determined in order to find out the optimum pH conditions for obtaining net uranium bands.
The profile of uranium bands for different glycerine and acetic acid concentrations are then studied.

Cromatografia prin schimb ionic, studiată pentru prima dată de T a y l o r și U r e y [1], este una dintre metodele importante de separare a izotopilor.

În unele cazuri, cum este cel al izotopilor grei, pentru a mări efectul de separare, se combină reacția de schimb ionic cu alte reacții chimice. În acest sens, schimbul ionic se poate combina cu formarea de complecși [2, 3] sau cu reacții de schimb electronic [4—8]. În studiile lui K a k i h a n a [10, 11] asupra factorului de separare, se arată că un sistem conținînd molecule sau asocieri ionice în faza schimbător sau în faza soluție externă poate da un factor de separare mai mare decît un sistem care conține electroliți puternici în ambele faze. Sistemele care conțin molecule sau asocieri ionice în cantitate mai mare favorizează separarea izotopilor.

Conform teoriei lui B j e r r u m a perechilor ionice [12], formarea asocierii ionice de tipul:

$$UO_2^{++} + A^- \rightleftarrows (UO_2A)^+ \qquad (1)$$

este posibilă cînd distanța medie dintre ionii cei mai apropiați devine mai mică decît o cantitate q, definită de expresia:

$$q = \frac{e^2\ (z_1 z_2)}{2\ D\ kT} \qquad (2)$$

unde:

e este sarcina elementară;
z_1 și z_2 — valențele anionului, respectiv cationului;
D — constanta dielectrică a soluției;
k — constanta Boltzmann;
T — temperatura absolută.

Constanta dielectrică D a soluției de acetat este micșorată prin amestecarea cu glicerină ($D = 42{,}5$), ceea ce favorizează formarea perechilor ionice. Însuși acetatul prin existența grupării CH_3COO^-, acceptoare de protoni, favorizează formarea asocierii.

În această lucrare se studiază constantele de distribuție a ionului uranil în mediu de acetat de amoniu-glicerină și profilul benzilor de uraniu cu ajutorul tehnicii cromatografice de eluție a unei benzi de ion uranil, cu eluant acetat de amoniu, în solvent apă-glicerină.

1. Partea experimentală

a. *Determinarea constantelor de distribuție*

Constanta de distribuție [13, 14] se calculează cu ajutorul formulii:

$$K_D = \frac{\text{uraniu adsorbit pe rășină}}{\text{uraniu în soluție}}\ x\ \frac{V}{G} \qquad (3)$$

unde:

V este volumul soluției;
G — greutatea rășinii.

Se agită în sticluțe 0,2 g rășină cationică Vionit CS3 tip sulfonică în formă H, cu parametrii asemănători cu rășina Dowex 50 X 8—0,16—0,08 mm, cu soluții de azotat de uranil în acetat de amoniu-glicerină, timp de 6 ore. pH-ul soluției se reglează cu amoniac.

Rășina Vionit CS3 are capacitatea de schimb 1,49 (determinată experimental), asemănătoare rășinii Dowex 50 × 8 tip sulfonic, cu capacitatea 1,53. Concentrația uraniului se determină colorimetric, în soluția inițială și în cea finală, utilizînd complexul colorat al uraniului cu arsenazo III.

2. Rezultate și discuții

M o r r i s o n [15] arată că azotatul de uranil este un sistem de asociere ionică cu formula $UO_2(H_2O)_6^{2+}2NO_3^-$. În contact cu acetatul de amoniu se presupune că există următorul lanț de transformări, în funcție de creșterea concentrației de ion CH_3COO^-

$$[UO_2(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [UO_2(CH_3COO^-)\,(H_2O)_4]^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow [UO_2(CH_3COO^-)_2(H_2O)_2]^\circ \rightarrow [UO_2(CH_3COO^-)_3]^- \qquad (4)$$

de unde se trage concluzia că pînă la formarea complexului $[UO_2(CH_3COO^-)_3]^-$, în soluție există asocieri

ionice de tipul celor menționate. În tabela 1 sînt prezentate valorile constantelor de formare a celor trei forme de compuși ai ionului uranil cu ionul acetat [16].

Tabela 1

CONSTANTELE DE FORMARE A COMPUȘILOR URANIL–ACETAT

Cationul	Compusul	Constanta de formare
UO_2^{++}	$UO_2(CH_3COO)^+$	240 ± 10
	$UO_2(CH_3COO)_2$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^4$
	$UO_2(CH_3COO)_3^-$	$(2,2 \pm 0,3) \times 10^6$

Pe rășina cationică în formă R—H se absoarbe primul complex:

$$R - H + UO_2(CH_3COO)^+ \rightarrow R - UO_2(CH_3COO) + H^+ \quad (5)$$

Din măsurările de pH pentru soluția inițială și finală se observă o scădere importantă a pH-ului soluției finale, ceea ce indică schimbarea tipului de compus.

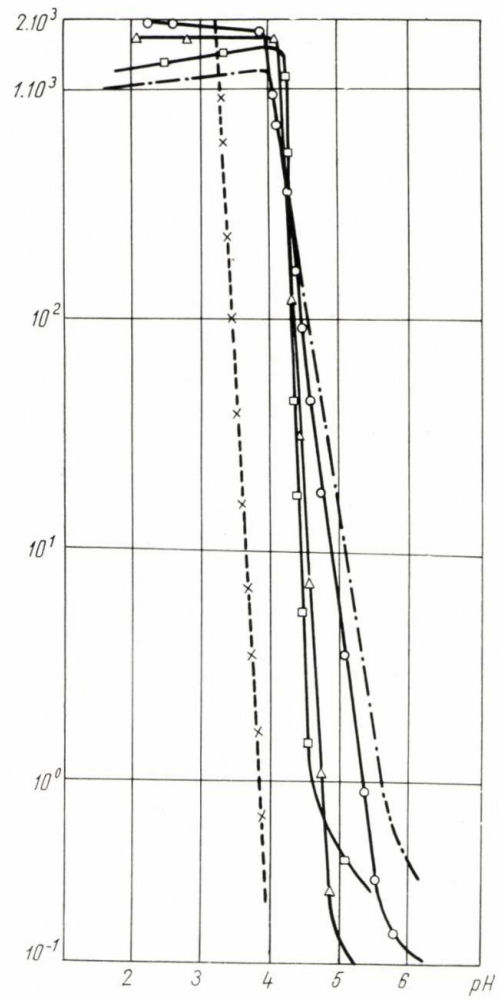


Fig. 1. Variația constantei de distribuție K_d a UO_2^{++} în funcție de pH și de concentrația acidului acetic: —·—·— 0,20 M acid acetic + 0% glicerină; ○ — 0,25 M acid acetic + 0% glicerină; □ — 0,36 M acid acetic + 0% glicerină; Δ — 0,28 M. acid acetic + 0% glicerină; —×—×— 1M acid acetic + 0% glicerină.

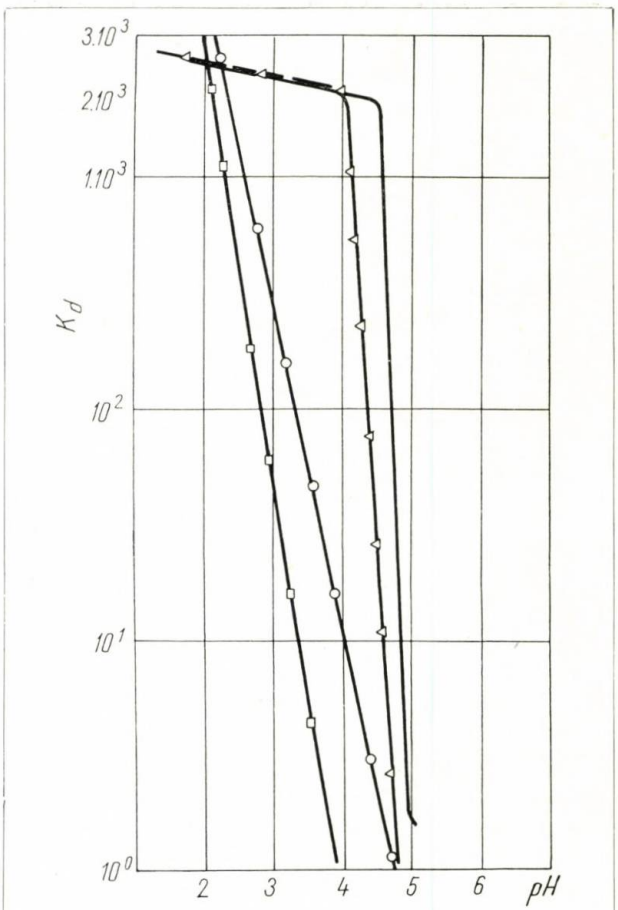


Fig. 2. Variația constantei de distribuție K_d a UO_2^{++} în funcție de pH și concentrația acidului acetic pentru 10% glicerină:
—— 0,1M acid acetic ; Δ — 0,25 M acid acetic; ○ — 0,5 M acid acetic; □ — 1M acid acetic.

Din figura 1, care indică variația constantei de distribuție K_d în funcție de pH și de concentrația acidului acetic, reies două aspecte: pînă la pH = 4, creșterea concentrației de acid acetic mărește constanta de distribuție, deci cantitatea de ioni uranil adsorbiți pe rășină crește. După acest domeniu, între pH = 4 și 5, are loc o scădere bruscă a constantei de distribuție, cu inversarea fenomenului arătat, scăderea devenind mai bruscă cu cît concentrația de acid acetic este mai mare.

Studiul nu poate fi continuat peste pH = 5—5,5 din cauza hidrolizei uraniului.

Această comportare se explică prin existența, pînă la pH = 4, a unui tip de compus $UO_2(CH_3COO)^+$, care se adsoarbe puternic pe rășină și a cărui concentrație se mărește cu creșterea concentrației de acid acetic. La pH = 4 se trece la un alt tip de compus, a cărui formare este mai rapidă și a cărui concentrație crește cu creșterea concentrației de acid acetic. Acesta nu se mai adsoarbe pe rășină.

Din forma curbelor experimentale se observă o schimbare bruscă de pantă la pH = 4—4,5, pentru aceeași concentrație de acid acetic, ceea ce indică din nou modificarea tipului de complex.

Comportări asemănătoare se observă și pentru soluția de glicerină 10% (fig. 2) și 30% (fig. 3).

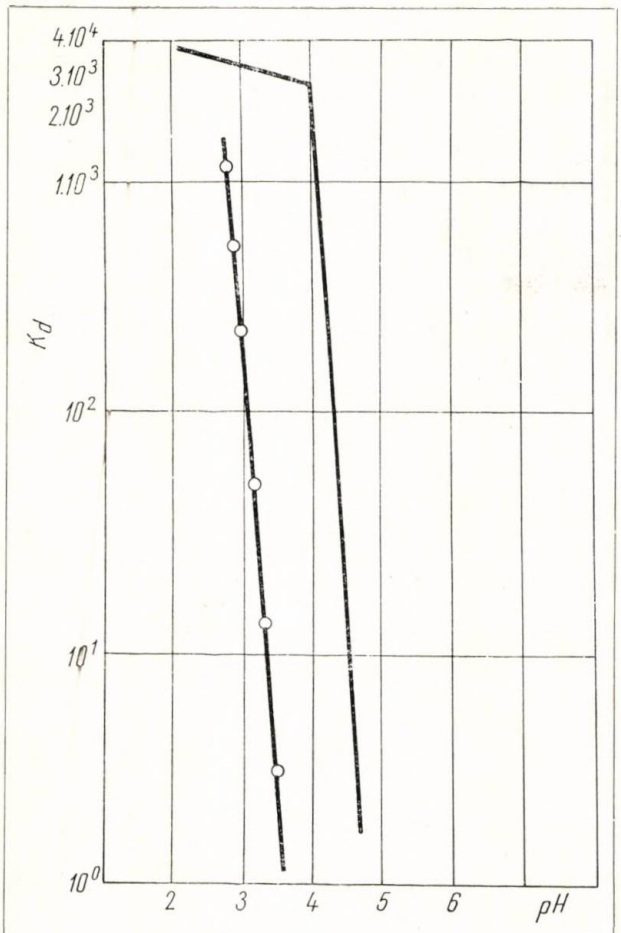


Fig. 3. Variaţia constantei de distribuţie K_d a UO_2^{++} în funcţie de *p*H şi concentraţia de acid acetic pentru 30% glicerină:
— 0,25 M acid acetic; ○ — 1M acid acetic.

În figura 4 se prezintă influenţa glicerinei asupra constantei de distribuţie, pentru o concentraţie constantă de acid acetic. Pînă la *p*H = 4, procentul mărit de glicerină în soluţie favorizează adsorbţia compusului pe răşină.

Formarea compusului de asociere ionică este favorizată de scăderea constantei dielectrice a mediului, prin mărirea procentului de glicerină din soluţie. Între *p*H = 4,5 prezenţa glicerinii favorizează desorbţia compusului de pe răşină.

În concluzie, glicerina nu modifică natura proceselor, ci modifică numai cantitatea de ioni adsorbiţi pe răşină cationică.

Studiul constantelor de distribuţie ale U(VI) în mediu acetat de amoniu-glicerină indică condiţiile optime de lucru pentru obţinerea benzilor de uraniu.

b. *Profilul benzilor de uraniu*

Se utilizează tehnica cromatografică de deplasare de benzi. Banda de uranil $R — UO_2$ obţinută prin adsorbţia azotatului de uranil pe răşină este deplasată în lungul coloanei cu acetat de amoniu 0,25M la *p*H = 4,95. Condiţia de *p*H a fost aleasă din variaţia *K*d cu *p*H-ul, la *p*H = 4,95 formarea benzilor de uraniu fiind netă şi existînd posibilitatea de deplasare a benzii cu anioni care complexează puternic ionii, astfel competiţionînd cu răşina la scoaterea cationilor din soluţie.

Echilibrul care are loc la deplasarea benzii de ioni uranil cu acetat este:

$$UO_2 — R_2 + H\ Ac \rightleftarrows R—H + [UO_2Ac_3]^- + H^+ \quad (6)$$

Echilibrul este deplasat la stînga, cu creşterea *p*H-ului complexul devenind instabil.

Cînd se atinge echilibrul arătat, lungimea benzii rămîne constantă, şi toate porţiunile benzii se mişcă cu aceeaşi viteză. În cazul eluentului acetat de amoniu-glicerină, viteza de deplasare a benzii trebuie aleasă în aşa fel, încît echilibrul să fie atins.

Pe coloane cu înălţimea de 1 m şi diametrul ∅ = 1 cm, umplute cu răşină Vionit CS 3 100—200 mesh, în formă H, s-a format o bandă de 10 cm de UO_2^{++}prin trecerea a 12,5 ml soluţie $UO_2(NO_3) \cdot 6H_2O$ 1N. Banda se deplasează cu eluentul de compoziţie anumită. În partea de jos a coloanei soluţia se colectează în fracţiuni din cap, mijloc şi coadă, cu ajutorul unui colector de probe. Se obţin curbele de eluţie determinînd concentraţia de uraniu colorimetric cu arsenazo III în fiecare probă (fig. 5).

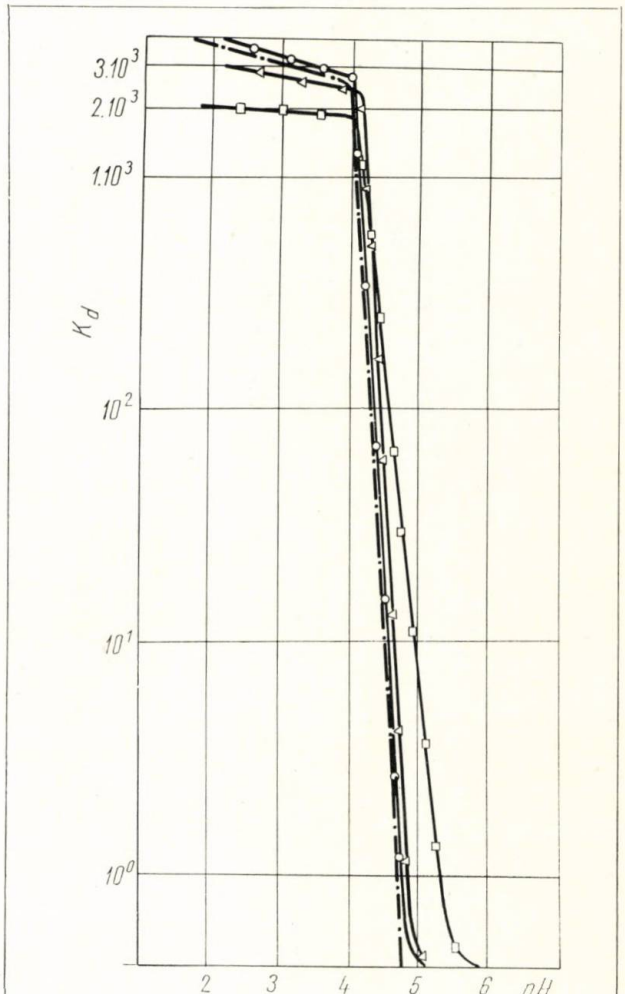


Fig. 4. Variaţia constantei de distribuţie K_d a UO_2^{++} în funcţie de *p*H şi de concentraţia de glicerină, pentru 0,25M acid acetic:
□ — 0% glicerină; Δ — 10% glicerină; ○ — 30% glicerină; —·—·— 50% glicerină.

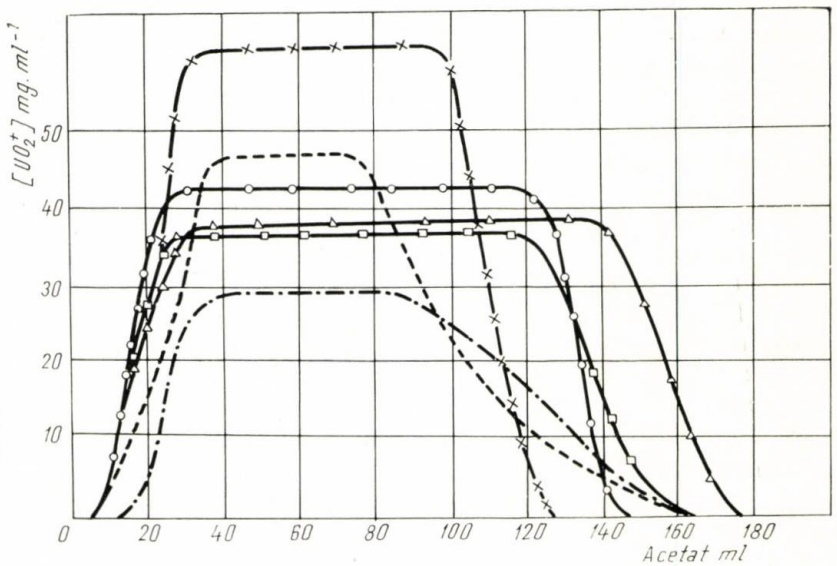


Fig. 5. Curbele de eluţie a azotatului de uranil în sistemul acetat — glicerină:
○ — eluent acetat; Δ — eluent acetat-glicerină 10%; □ — eluent acetat-glicerină 20%; · · · · eluent acetat-glicerină 30%; —●—●— eluent acetat—glicerină 40%; ×—×—× eluent acetat — glicerină 40% pe răşină Ionit I.

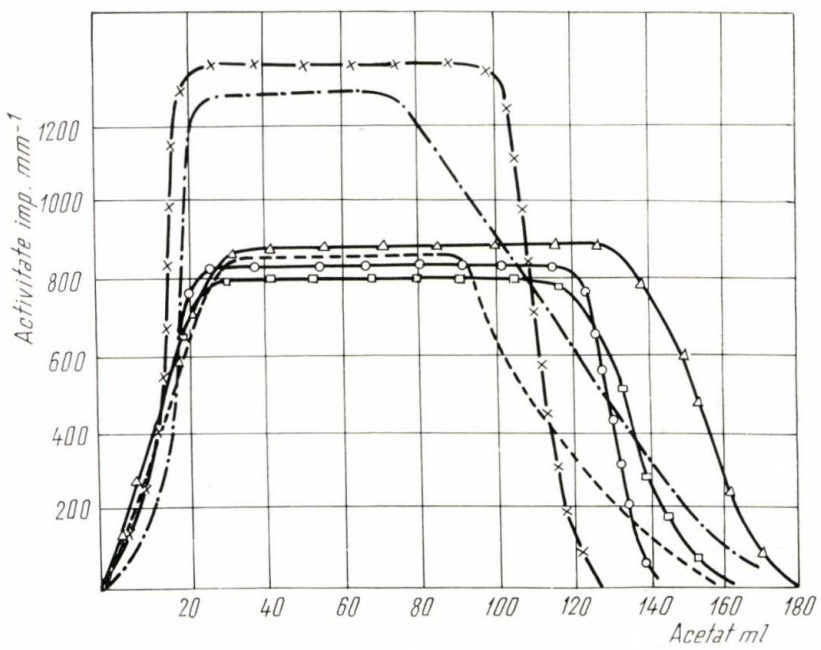


Fig. 6. Profilul curbelor de eluţie obţinut din măsurători de activitate:
○ — eluent acetat; Δ — eluent acetat—glicerină 10%; □ — eluent acetat-glicerină 20%; · · · · · eluent acetat-glicerină 30%; —●—●— eluent acetat—glicerină 40%; ×—×— × eluent acetat-glicerină 40% pe răşina Ionit I.

Tabela 2

CONDIŢIILE DE LUCRU PENTRU ELUŢIA BENZILOR DE URANIU

	Nr.	Concentraţia glicerină	Nr. ml eluaţi				Nr. ml UO_2^{++} 1 N introduşi	Lungimea benzii, cm.	Durata eluţiei	Nr. ml. eluent utilizaţi	Eficacitatea eluentului ml/cm	Tipul răşină
			cap	mijloc	coadă	total						
Acetat de amoniu 0,25 M pH = 4,95	1	0	30	90	30	150	12,5	13,5	—	—	11,2	Vionit CS 3
	2	10	30	110	30—35	175	11	11—12	21,5 h	1150	10,5	
	3	20	30	95—100	30—35	160	11	12	20,5 h	—	11	
	4	30	30	45	85	160	10	11	40,5 h	1050	10	
	5	40	30	55	75	160	10	13	57 h	—	11,4	
	6	40	30	30	62	122	10	10	52 h	1050	8,6	Ionit I

Descendenţii uraniului Th^{234} şi Pa^{234} (17) nu sînt eluaţi de acetat şi rămîn în partea superioară a coloanei. Măsurînd activitatea γ a probelor după un timp suficient pentru acumularea descendenţilor, se poate trasa curba de eluţie din măsurători de activitate, aşa cum reiese din figura 6.

Condiţiile de lucru pentru fiecare experienţă sînt prezentate în tabela 2, iar curbele de eluţie pentru 0, 10, 20, 30 şi 40% glicerină + acetat de amoniu 0,25M în figura 5. Curba de eluţie îşi păstrează forma pentru 10 şi 20% glicerină, pentru procente mai mari observîndu-se tendinţa de întindere a cozii benzii. S-a efectuat o experienţă pe răşina Ionit I cu concentraţia de 40% glicerină (fig. 5). În aceste condiţii, curba de eluţie îşi păstrează forma chiar la procentul ridicat de glicerină.

În concluzie, procentul mare de glicerină deformează profilul curbelor de eluţie pe răşina Vionit CS 3, iar răşina Ionit I are un efect de menţinere a profilului curbelor de eluţie, chiar la procente mari de glicerină. Studiul sistemului respectiv prin tehnica eluţiei cu eluent acetat de amoniu — glicerină se va efectua pentru procente mici de glicerină.

Bibliografie

1. Taylor, T. I. şi Urey, H. C. J. Chem. Phys **6**, 1938, p. 429.
2. Ciric, M. şi Zmbov, K. F., Congres sur les isotops stables, Leipzig, 1963.
3. Ciric, M. Energ. Nucleaire, **10**, 1968, p. 376.
4. Gonda, K., Kowashima. N., Kakihana, H. NSJ — Tr 144, 1968.
5. Hidegate Kakihana, Kimiko Kurisu, Morikazu Hosoe, Nippon Kagaku Zasski, **87**, 1963, p. 784.
6. Kakihana, H., J. Chim. Phys. **60**, nr. 1—6, 1963, p. 81.
7. Shimokawa, J., Kobayashi, F. Isotopenpraxis, **121**, 1970, p. 4.
8. Shimokawa, J. F., Kobayashi, J. Nucl. Sci. Technol **4**, nr. 2, 1967, p. 63.
9. Kakihana, H., Gonda, K., Sato, H., Mori, J. J. Atomic Energy. Soc. Japan. **5**, nr. 12, 1963, p. 990.
10. Kakihana, H. Nomura, T. Mori, J. J.I.N.C. **24**, 1962, p. 1 145.
11. Kakihana, H., Kuriso, K., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect **86**, nr. 2, 1965 p. 151.
12. Bjerrum, N. Kgl. Danske Vidensk, Selskab 1926, p. 7, 9.
13. Kressman, T. R., Kitchner, I. J. A. J. Chem. Soc. 1949, p. 1211.
14. Sokaki, T., Kakihana, H. Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 1965, p. 217
15. Morrison G.H., Freiser, H., Solvent Extraction' in Analytical Chemistry. Ed. John Wiley & Sons
16. Portova, R., Tomat, G., Mayon, L., Carsol, A., J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 1970, p. 2 342.
17. Căluşaru, A., Bunuş, F. Radiochimica Acta **18**, 1972, p. 23.

recenzie

Gmelins HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 9, Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 1, Verbindungen von Schwefel — Gmelin, **Manualul de chimie anorganică,** supliment la ediţia a 8-a vol. 9. Combinaţiile perfluorhalogenorganice ale elementelor din grupele principale, partea I-a, Combinaţiile sulfului. Verlag Chemie GmbH-Weinheim/ Bergstrasse, 1973, IV-217 p, format 250×147 nm.

Dezvoltarea rapidă, înregistrată în ultimii 25 de ani, a chimiei combinaţiilor de tip perfluororgano-element a condus, practic, la o nouă ramură a chimiei care împreunează concepţiile structurale şi mecaniciste ale chimiei organice cu metodele de lucru ale chimiei anorganice. În cadrul acestui domeniu, sînt cuprinse şi combinaţiile de tip perfluorhalogenorgano-element. Resturi perfluorhalogenorganice conţin cel puţin un atom de fluor, celelalte valenţe fiind saturate de alţi halogeni. Prima parte din vol. 9 se referă la combinaţiile perfluorhalogenorganice cu sulful în starea de oxidare II, cuprinzînd prezentarea următoarelor clase de combinaţii: fluortiocarbonilhalogenuri şi pseudo-halogenuri, combinaţii perfluorhalogenalchiltiocarbonilici, combinaţii trifluormetilmercaptotiocarbonilice, bis (trifluormetil) tiocetone, combinaţii perfluorhalogenorganosulf (II) ciclice şi lineare. La fiecare din aceste clase de compuşi se indică posibilităţile de obţinere, structuri, proprietăţi fizice şi comportare chimică; în multe cazuri sînt indicate şi diferite spectre. La comportarea chimică s-a ţinut seama, în general, numai de reacţiile primare ale combinaţiilor de tip perfluorhalogenorgano-element.

Succesiunea reacţiilor chimice s-a făcut fie după tipul de reacţie, fie după clasa din care face parte partenerul de reacţie. Nomenclatura folosită în acest volum este bazată, cu anumite excepţii specifice, pe indicaţiile date de IUPAC. Indicaţiile bibliografice se referă la publicaţiile pînă la sfîrşitul anului 1971; uneori se dau indicaţii din literatura de specialitate apărută în anul 1972. Tabla de materii şi titlurile din text sînt date şi în limba engleză.

△ △ △ △

ION A. ATANASIU
MARIA NEAȚĂ-BĂLESCU

Reacții redox pe grafit

IV. Sistemul fero/feric*

D.C 542.943:542.941:541.123.2

The paper studies the behaviour of the redox ferro/ferric sysetm on a spectral graphite electrode. The studies have been carried out on the basis of current-potential representations obtained by the potentiostatic technique.
The experimental results show that the system behaves in a quasireversible way ($\alpha = 0.5$; $i_o = 10^{-4} - 10^{-5}$ A/sq cm and $k_s \simeq 10^{-5}$ cm/s) on this type of electrodes.

Electrodul Fe^{3+}/Fe^{2+} este considerat de mulți autori ca prototipul electrodului simplu de oxidoreducere [1—3]. În concordanță cu lucrările lui G e r i s c h e r [4] și L e w a r t o v i c h [5] privind măsurătorile de supratensiune în curent continuu, acestui proces îi corespunde următoarea reacție simplă de transfer de sarcină:

$$Fe^{3+} \cdot aq + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \cdot aq, \qquad (1)$$

care reprezintă însăși reacția globală de electrod.

Datele cinetice privind acest sistem se referă, în special, la metalele platinice [1—3,6—8] și uneori pasive pentru mediul de studiat [9].

Pe electrozi de grafit, sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} a fost studiat de către S h a r m a și J a t i n d e r [10], în condiții hidrodinamice (circulația electrolitului cu diferite viteze) pentru soluții clorhidrice; ei găsesc că, în aceste condiții, sistemul se comportă cvasireversibil. Pe electrod de grafit disc rotativ, L o r d și R o g e r s [11] constată că acest proces nu este așa bine definit ca pe electrod nerotit.

Studiind sistemul fero/feric în medii sulfurice și clorhidrice, pe electrod disc rotativ de carbon pastă, G a l u s și A d a m s [12] găsesc că, procesul are caracter ireversibil.

Lucrarea de față studiază comportarea oxidoreducătoare a sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} în mediu de acid sulfuric, pe electrod din grafit spectral.

Metoda experimentală

Cercetările experimentale au fost efectuate pe baza măsurătorilor de polarizare, atît în condiții hidrodinamice staționare, cît și cu agitația electrolitului. Ca tehnică de lucru s-a folosit înregistrarea variației curent-potențial în condiții potențiostatice; variația potențialului s-a realizat fie continuu, fie în trepte de 10 mV, cu citirea curentului la 3 min. de la fixarea potențialului. Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul unui potențiostat tip PS 2, folosind o celulă de electroliză specială [13]. Fixarea și pretratarea electrozilor de grafit au fost, de asemenea, efectuate după modul descris anterior [13].

Drept contraelectrod s-a folosit Pt lucioasă ($S = 2$ cm^2).

Înaintea trasării fiecărei curbe, s-a realizat dezaerarea soluției prin trecerea prin celulă, timp de 3 ore, a unui curent de azot purificat [13]. Determinările au fost conduse la temperatura camerei ($25 \pm 2°C$).

Soluțiile folosite pentru măsurători sînt prezentate în tabela 1; pentru prepararea acestora s-au utilizat $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ și $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (substanțe p.a.),

Tabela 1

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR FERO-FERICE FOLOSITE PENTRU STUDIUL SISTEMULUI Fe^{3+}/Fe^{2+} pe grafit.

Sol. nr.	Conc. Fe^{2+} moli/l	Conc. Fe^{3+} moli/l	Raport conc. Fe^{3+}/Fe^{2+}	Conc. H_2SO_4 moli/l
1	2	3	4	5
1	10^{-2}	10^{-2}	1	10^{-1}
2	10^{-2}	10^{-3}	10^{-1}	10^{-1}
3	10^{-2}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-1}
4	10^{-3}	10^{-2}	10	10^{-1}
5	10^{-4}	10^{-2}	10^2	10^{-1}
6	10^{-3}	10^{-3}	1	10^{-1}
7	10^{-4}	10^{-4}	1	10^{-1}
8	10^{-3}	10^{-4}	10^{-1}	10^{-1}
9	2.10^{-1}	2.10^{-1}	1	1,0
10	10^{-1}	10^{-2}	10^{-1}	1,0
11	10^{-2}	10^{-3}	10^{-1}	1,0
12	10^{-2}	10^{-1}	10	1,0
13	10^{-2}	10^{-2}	1	1,0
14	10^{-3}	10^{-2}	10	1,0
15	10^{-1}	10^{-1}	1	10^{-1}

* Nota III a apărut în Revista de chimie 25, nr. 10, 1974.

dizolvate separat în apă bidistilată acidulată și amestecate apoi în diferite proporții, pentru obținerea compozițiilor indicate în tabelă. Ca soluție indiferentă s-a folosit H_2SO_4, pentru a se evita introducerea în plus a altor ioni, capabili să dea reacții secundare.

Date experimentale

În cadrul acestui studiu s-a urmărit influența unor parametri de lucru: concentrația speciilor reactante, regimul de variație a potențialului, agitația electrolitului asupra parametrilor cinetici ai reacției $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e^-$ (curent de schimb, i_o, coeficient de transfer, α, constantă aparentă de viteză, k_s) și, în general, asupra mersului curbelor de polarizare (asupra potențialelor de oxidare, respectiv reducere, și a curenților-limită).

Determinările efectuate asupra sistemului redox fero-feric, pe electrod din grafit spectral, arată că procesul de oxidare a ionului feros are loc la potențiale mai puțin electropozitive, față de potențialul de degajare a oxigenului (fenomen redat în [14]), în timp ce procesul de reducere a ionului feric are loc mult înaintea degajării hidrogenului. Acest fapt a permis studierea în bune condiții a sistemului redox respectiv.

Aprecierea influenței parametrilor amintiți asupra procesului s-a efectuat pe baza reprezentărilor în coordonate semilogaritmice. Astfel, influența concentrației speciilor oxidată și redusă este redată în figurile 1 și 2. Examinarea diagramelor arată că procesul anodic este influențat de concentrația ionilor Fe^{2+}, iar procesul catodic, este influențat de concentrația Fe^{3+}. Se remarcă astfel creșterea curentului-limită catodic o dată cu creșterea concentrației Fe^{3+}, în timp ce curentul anodic nu este influențat de acest parametru.

Dependența observată, privind influența concentrației ionului Fe^{3+} asupra procesului catodic și a

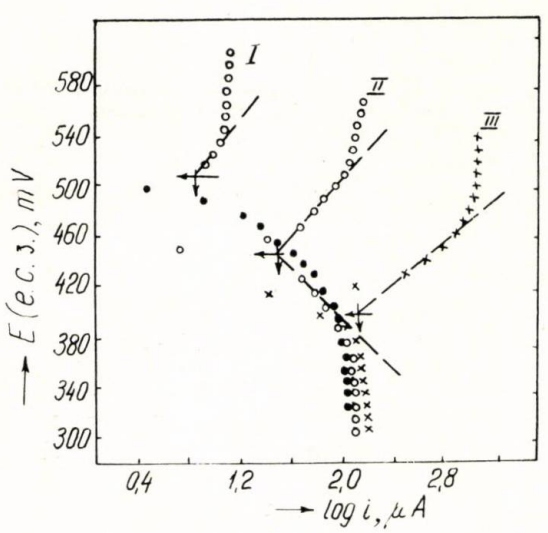


Fig. 1. Dependența semilogaritmică potențial-curent caracteristică sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} (în H_2SO_4 1 M) pe grafit, la diferite concentrații ale ionului Fe^{2} . *I* (●)—10^{-3}; *II* (○)—10^{2-}, *III* (x)—10^{-1}moli/1. Concentrația Fe^{3+} = 10^{-2} moli/1 = const. Timp de înregistrare: 3 min.

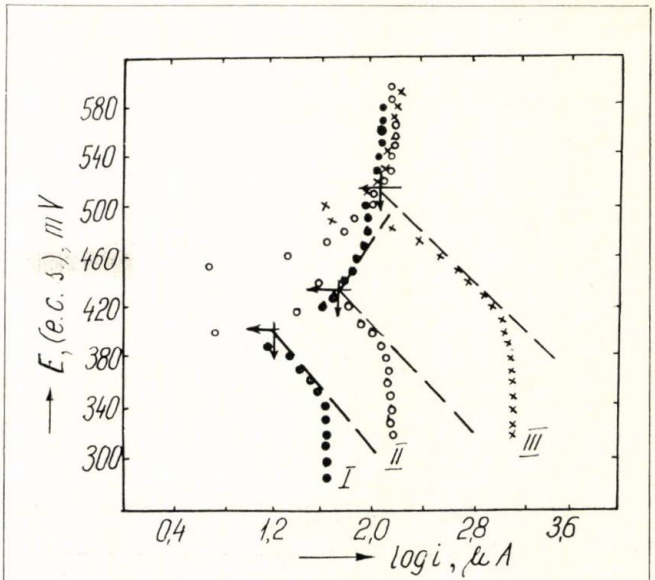


Fig. 2. Dependența semilogaritmică potențial-curent caracteristică sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} (în H_2SO_4 1 M) pe grafit, la diferite concentrații ale ionului Fe^{3+}: *I* (●) — 10^{-3}; *II* (○—)10^{-2}; *III* (x) — 10^{-1} moli/1; Concentrația Fe^{2+} = 10^{-2} moli/1 = const. Timp de înregistrare: 3 min.

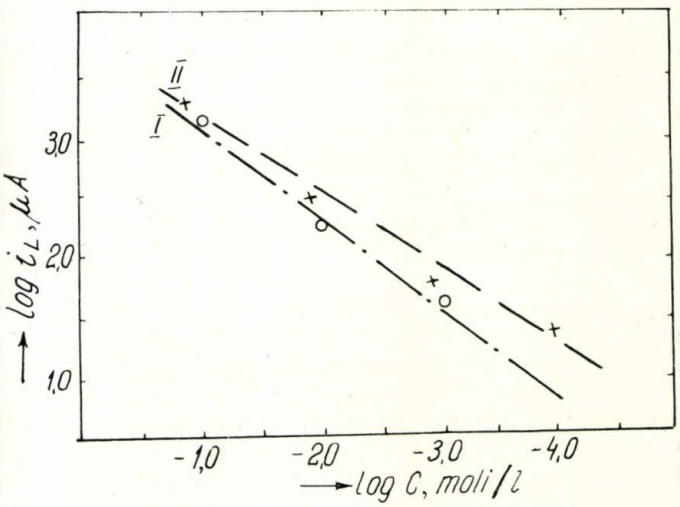


Fig. 3. Dependența curent-limită catodic — concentrația ionilor Fe^{3+}, I(o), și curent limită anodic-concentrația Fe^{2+}, II(x). Regim de variație: 67 mV/min.

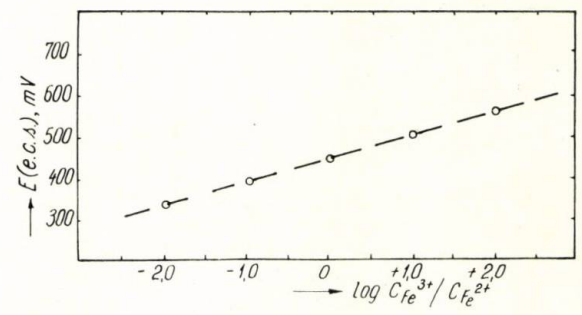


Fig. 4. Dependența semilogaritmică între potențialele staționare (reversibile) și raportul concentrațiilor ionilor Fe^{3+} și Fe^{2+} pe electrod de grafit, dedusă din determinări cinetice.

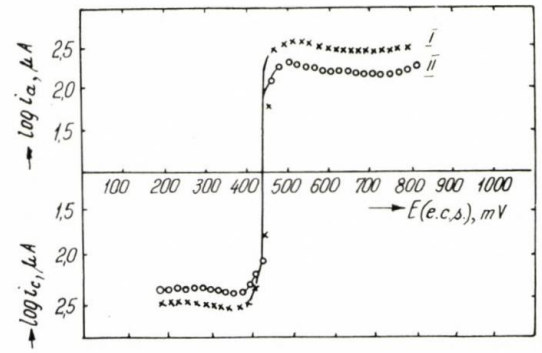


Fig. 5. Influența agitării electrolitului asupra caracteristicilor de polarizație pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} pe electrodul de grafit. $C_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{3}} + = 10^{3+}$ moli/l; H_2SO_4 0,1 moli/l:

I (x) — cu agitare; *II* (O) — fără agitare. Regim de înregistrare: 67 mV/min.

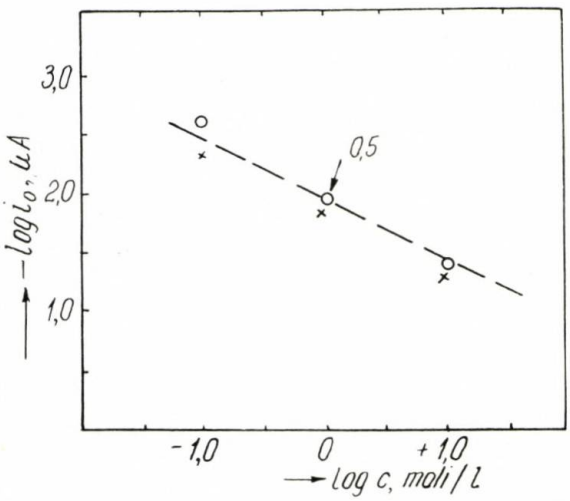


Fig. 6. Dependența log i_o — log C pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} pe electrod de grafit:

I (O) — $C_{Fe^{2}} +$ = constantă $C_{Fe^{3}}+$ — variabilă; *II* (x) — $C_{Fe^{2+}}$ —variabilă; $C_{Fe^{3}}+$ — constantă

Timp de înregistrare: 3 min.

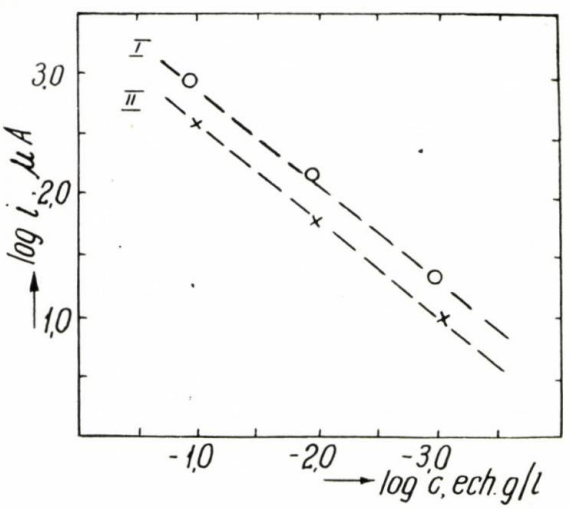


Fig. 7. Dependența log i — log $C_{Fe^{3+}}$ (E = 460 mV), *I*, și log i — log $C_{Fe^{3+}}$ (E = 430 mV), *II*, pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} pe electrod de grafit.

Fe^{2+} asupra procesului anodic, este redată și de figura 3, care exprimă variația curenților-limită cu concentrația speciilor respective. Se observă că dependența respectivă nu este perfect liniară; această abatere se datorește, probabil, faptului că suprafața reală a electrozilor nu a fost aceeași pentru toate soluțiile studiate, și, deci, densitatea de curent a fost diferită.

Reprezentările în coordonate semilogaritmice au permis, de asemenea, determinarea potențialelor de echilibru ale sistemului, prin metoda uzuală a intersecției tangentelor la curbe.

Figura 4, care redă dependența semilogaritmică potențial-raport al concentrațiilor speciei oxidată și redusă, arată perfecta concordanță a potențialelor cu ecuația Nernst pentru echilibrul $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$ ($\Delta E/\Delta \log C_{Ox}/C_R \approx 60$ mV).

Examinarea diagramelor de polarizare arată că potențialele de oxidare, respectiv reducere, se situează la valori foarte apropiate de valorile potențialelor de echilibru, observîndu-se o creștere rapidă a curentului la deviații mici ale potențialelor.

De asemenea, curenții-limită se ating la deviații ale potențialelor de cel mult 100 mV, într-o direcție sau alta, fapt care duce la presupunerea că reacțiile de transfer (anodic, respectiv catodic) au loc cu viteză mare.

Atingerea rapidă a curentului-limită se observă, în special, pentru soluțiile foarte diluate în specii reactante. Aceasta face să se presupună că, în aceste condiții, difuziunea joacă un rol însemnat în proces. Influența agitării electrolitului asupra curentului-limită (fig. 5) pledează, de asemenea, în favoarea acestei presupuneri.

Pentru evaluarea parametrilor cinetici ai reacției redox studiate (i_o, α, k_s) s-au folosit măsurătorile potențiostatice cu variația potențialului în trepte de 10 mV. S-a constatat că citirea curentului la 3 min de la fixarea potențialului a asigurat stabilirea condițiilor staționare la electrod. Tabela 2 prezintă acești parametri determinați pe baza reprezentărilor în coordonate Tafel.

Tabela 2

PARAMETRII CINETICI CARACTERISTICI PROCESULUI REDOX Fe^{3+}/Fe^{2+} PE GRAFIT, DETERMINAȚI DIN REPREZENTĂRI TAFEL ÎN CONDIȚII STAȚIONARE.

Sol. nr.	$C_{Fe^{3}}+$ moli/l	$C_{Fe^{2+}}$ moli/l	E_{rev}, mV (ecs)	$i_{La} \cdot 10^3$ A	$i_{Lc} \cdot 10^3$ A	i_o A/cm²	$k_s \cdot 10^4$ cm/s
9	0,2	0,2	440	2,3	2,45	$2{,}55.10^{-3}$	0,66
10	10^{-2}	10^{-1}	400	1,1	0,162	4.10^{-4}	1,32
11	10^{-3}	10^{-2}	390	0,11	0,044	$5{,}3.10^{-5}$	1,74
12	10^{-1}	10^{-2}	500	0,13	1,25	$5{,}3.10^{-4}$	1,73
13	10^{-2}	10^{-2}	440	0,14	0,13	$1{,}3.10^{-4}$	1,35
14	10^{-2}	10^{-3}	510	0,012	0,126	$2{,}7.10^{-5}$	0,89

$$\alpha_a = \alpha_c = 0{,}5$$

Pentru determinarea parametrilor cinetici prezentați în tabela 2, s-au folosit metode cunoscute. Astfel, curentul de schimb a fost determinat prin intersecția pantelor Tafel la curbele anodică, respectiv catodică, și proiecția acesteia pe axa curenților (fig. 1,2).

Pentru calculul coeficienților de transfer, α, s-au efectuat reprezentări în coordonate log i_o — log $C_{Fe^{2+}}$

(la $C_{Fe^{3+}}$ = const) și respectiv log i_o — log $C_{Fe^{3+}}$ (la $C_{Fe^{2+}}$ = const), a căror pantă reprezintă chiar coeficienții de transfer ($\alpha = \Delta \log i_o/\Delta \log C$), conform figurii 6.

După cum se observă din această reprezentare, coeficienții de transfer, atît pentru reacția anodică, cît și pentru cea catodică sînt apropiați de 0,5, valoare în acord cu datele din literatura de specialitate [6, 9].

Constanta de viteză aparentă, k_s, a procesului a fost calculată prin folosirea ecuației Delahay-Berzins ($i_o = zFk_s \cdot C_0^{\alpha} \cdot C_R^{1-\alpha}$), după ce s-au determinat în prealabil valorile i_o și α. Valorile obținute pentru k_s, de ordinul 10^{-4} cm/s, sînt coordonate cu valorile din literatură [10].

În cadrul studierii procesului redox $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$ pe grafit spectral, au fost efectuate, de asemenea, și reprezentări în coordonate log i — log C (la potențial constant), reprezentări care au permis determinarea ordinului de reacție ($n = \Delta \log i/\Delta \log C$). Se observă astfel că reacția anodică este de ordinul 1 față de ionii Fe^{2+}, iar reacția catodică prezintă același ordin de reacție față de onii Fe^{3+} (fig. 7), în acord cu datele din literatură [1].

Faptul că reacția anodică nu depinde de concentrația ionilor Fe^{3+} arată că aceasta este de ordinul zero față de această specie. Pentru reacția catodică se observă că ordinul de reacție este zero, față de ionii Fe^{2+}, de asemenea în acord cu datele din literatură.

O privire de ansamblu asupra procesului redox fero-feric, pe grafit spectral, studiat în condițiile descrise, arată că acest proces prezintă control mixt (transfer + difuziune), remarcă bazată pe valorile parametrilor cinetici obținuți și, de asemenea, pe mersul general al curbelor de polarizație. Preponderența celor două tipuri de supratensiune depinde de condițiile de lucru, și, în special, de concentrația speciilor reactante.

Concluzii.

Determinările de polarizare în regim potențiostatic pentru sistemul redox fero-feric, în mediu sulfuric, pe electrozi din grafit spectral, arată.

1. Procesul de oxidare ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$) are loc la potențiale mai puțin electropozitive decît reacția de degajare a oxigenului, iar reacția de reducere ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$) are loc mult înaintea degajării hidrogenului. Electrodul de grafit funcționează, deci, ca inert pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+}.

2. Coeficienții de transfer, atît pentru procesul anodic, cît și pentru cel catodic, se înscriu în jurul valorii 0,5 și sînt apropiați de cei determinați pe Pt [1, 6]. Pentru curenții de schimb, însă, valorile pe electrodul de grafit sînt mai mici decît pe Pt.

3. Ordinele de reacție, pentru reacția anodică — raportat la ionii Fe^{2+} — și pentru reacția catodică — raportat la ionii Fe^{3+} — sînt egale cu unitatea.

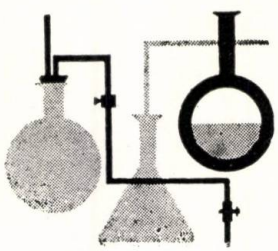
4. Constantele aparente de viteză pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} pe grafit sînt de ordinul 10^{-4} cm/s (mai mici decît cele obținute pe Pt ($\approx 10^{-3}$ cm/s).

5. Valorile parametrilor cinetici, α, i_o și k_s, obținute pe grafit spectral pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} arată că procesul este cvasireversibil. Parametrii cinetici (i_o și k_s) au fost determinați referitor la suprafața geometrică a electrozilor. În realitate, suprafața electrozilor este de cel puțin 10 ori mai mare, ceea ce face să se considere că parametrii cinetici reali sînt cu aproximativ un ordin de mărime mai mici. Pe Pt, acești parametri sînt ceva mai mari [12], ceea ce arată că, în acest caz, procesul decurge mai rapid.

Cu toate acestea, electrodul de grafit poate fi folosit în condiții acceptabile ca electrod inert pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Bibliografie

1. Vetter, K. J., Electrohim Kin, Moscva, 1967, p. 490.
2. Levich, V. G., Adv. in Electrochem. and Electrochem. Eng., ed. P. Delahay, **4**, p. 249, Intersci. Publ. New York, London 1964
3. Erdey-Gruz, T., Kinetics of Electrode Processes, Budapest, 1972, p. 246.
4. Gerischer, H., Z. Elektrochem., **54**, 1950, p. 366.
5. Lewartovich, E., J. Chem. Phys., **45**, 1952, p. 564, 573.
6. Angell, D. H., Dickison, T., J. Electroanal. Chem., **35**, 1972, p. 55
7. Anson, F. C., Analyt. Chem., **33**, 1961, p. 939.
8. Randles, I. E. B., Somerton K. W., Trans. Faraday Soc., **48**, 1952, p. 937.
9. Makrides, A. C., J. Electrochem. Soc. nr. 4, 1964, p. 392, 400.
10. Sharma, L. R., Jatinder Dutt, Indian J. Chem., **8**, 1970, p. 170.
11. Lord, S. S., și Rogers, L. B., Analyt. Chem., **26**, 1954, p. 284.
12. Galus, Z., Adams, R. N., J. Phys. Chem., **67**, 1963, p. 866
13. Atanasiu, I. A., Neață-Bălescu, M., Rev. Chim. nr. 8, 1972, p. 473 .
14. Atanasiu, I. A., Neață-Bălescu, M., Rev. Chim. 23 nr. 3, 1972 p. 151.



ION NIEDERKORN
CAROL MÁTYÁS

Contribuții la determinarea unor parametri de funcționare a aparatelor de tip paciuc

D.C. 66.02 (083.9)

The author presents the results of several experiments carried out in various hydrodinamic conditions in order to determinate the optimum working parameters of the Pachuca-vessels.
Basing on experimental data, they proposes a relation and a nomogramm for the designing of these vessels, enabling the scale up of comercial equipement.

În tehnologia chimică și hidrometalurgică modernă au luat o largă utilizare vasele de reacție cu agitare pneumatică. Datorită volumului mare al vaselor, utilizate de regulă în cascade, se realizează mai ușor agitarea amestecului solid-lichid (tulbureală) și transportul lui, decît în agitatoare mecanice, oferind posibilități mai largi de reglare automată a procesului tehnologic.

În numeroase cazuri, aerul, pe lîngă agitare, îndeplinește și rolul de oxidant, fiind mai avantajos, din punct de vedere economic decît alte modalități de menținere a unui mediu oxidant.

Vasele de reacție tip paciuc au o formă cilindrică (fig. 1), cu partea inferioară conică (înclinație față de verticală 60°). Introducerea aerului se face în interiorul unui tub central, denumit aerolift, unde aerul formează un amestec cu tulbureala. Amestecul format, fiind mai ușor decît restul tulburelii, se ridică în interiorul aeroliftului și se revarsă la capătul lui superior. Aceasta asigură o circulație permanentă a lichidului, realizînd o amestecare omogenă.

Criteriul optim al procesului de amestecare este determinat de raportul dintre diametrul vasului și al aeroliftului, de debitul și de presiunea aerului, de viteza de sedimentare a fazei solide, de densitate și de alte proprietăți fizico-chimice ale tulburelii. Regimul de funcționare este condiționat, de asemenea, de poziția geometrică a punctului de alimentare cu aer și a tubului de aerolift.

Unele relații cantitative în acest sens pot fi obținute ținînd cont de faptul că agitarea se realizează datorită transferului de energie de la aer la lichid. Cantitatea de energie transmisă este aproximativ egală cu lucrul mecanic izotermic de comprimare a aerului la valoarea presiunii hidrostatice, corespunzătoare înălțimii lichidului H_L.

Cantitatea de lucru mecanic, necesară ridicării aerului la înălțimea dH, este:

$$dA = F\,dH_L \qquad (1)$$

unde F este rezistența hidraulică a mediului și este egală cu forța de ascensiune a bulei de aer în mediul respectiv:

$$F = n\frac{d^3a}{6}(\gamma_l - \gamma_a)\ \text{kg·m} \qquad (2)$$

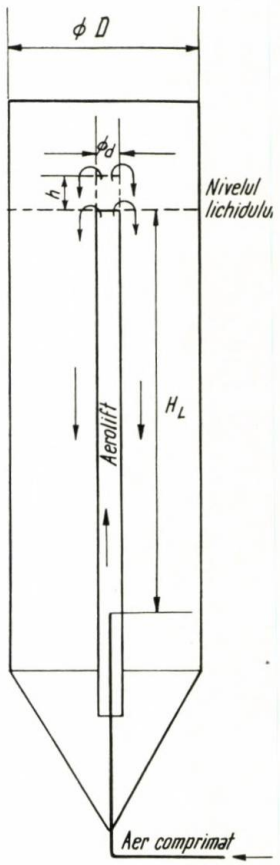


Fig. 1. Schema aparatului tip paciuc

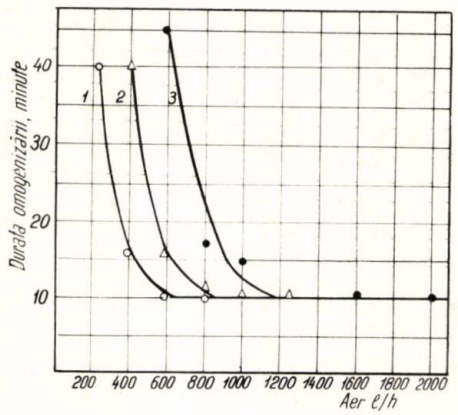


Fig. 2. Variația timpului de omogenizare funcție de debitul de aer:
Diametrul aeroliftului: *1*—2″; *2*—3″; *3*—4″.

unde:

n este numărul bulelor de aer;
d_a — diametrul mediu al bulelor de aer, în m;
γ_l — greutatea specifică a lichidului, kg/m³;
γ_a — greutatea specifică a aerului, kg/m³.

Notînd volumul total al aerului în aparat Q și ținînd cont de faptul că $\gamma_l \gg \gamma_a$ se obțin :

$$F = Q\gamma_l \text{ [kg·m]} \tag{3}$$

Volumul total al aerului este determinat și de presiunea suplimentară hidrostatică a tulburelii, astfel:

$$Q = \frac{Pa \cdot Qa}{Pa + H_L \gamma_l} \text{ [m³]} \tag{4}$$

unde:

P_a este presiunea atmosferică, kg/m²;
Q_a — debitul de aer la presiunea atmosferică, m³/min;
H_L — nivelul la care se află intrarea aerului în aparat, m.

Efectuînd înlocuirile corespunzătoare în ecuație (1), se obține relația:

$$dA = \frac{Pa\ Qa\ \gamma_l}{Pa + H\gamma_l} \cdot dH \tag{5}$$

După integrarea ecuației diferențiale (5), rezultă lucrul mecanic total (A), realizat de aerul introdus în aparat la adîncimea H_L:

$$A = Pa \cdot Qa \ln \frac{Pa + H\gamma_l}{Pa} \text{ [kg·m/min.]} \tag{6}$$

Pentru determinarea lucrului mecanic, efectuat de aer în realizarea procesului de amestecare, este necesar să se țină seamă și de presiunea parțială a fazei lichide (P), ceea ce introduce un factor important, mai ales la temperaturi ridicate ale sistemelor reale. Introducînd acest factor în relația (6), se obține:

$$A = Pa\ Qa\ \ln \frac{(Pa - P) + H_L\ \gamma_l}{Pa - P} \text{ [kg·m/min.]} \tag{7}$$

La calcularea presiunii aerului introdus în aparat este important și fenomenul de frecare, care apare între lichid și aer. Ținînd cont de aceasta, presiunea totală se obține prin intermediul ecuației (8):

$$P = \frac{\omega^2 \gamma a}{2g} (1 + \Sigma\varphi) + H_L\gamma_l \text{[kg/m²]} \tag{8}$$

unde:

ω este viteza aerului, m/s;
$\Sigma\varphi$ — suma coeficienților de frecare.

Energia aerului introdus în aparat se consumă pentru lucrul mecanic de amestecare (Am) și de alunecare (Aal) a fazelor, adică:

$$A_t = Am + Aal \tag{9}$$

Cantitatea lucrului mecanic de alunecare, de regulă nu depășește 15—20% din total.

Utilizînd considerațiile teoretice prezentate, se pot calcula presiunea și debitul aerului introdus în vasul de reacție, în funcție de înălțimea punctului de alimentare, de proprietățile fizico-chimice ale sistemului la condiții tehnologice de funcționare date.

În afară de factorii studiați, funcționarea optimă a vaselor de reacție tip paciuc depinde, în mare măsură, de diametrul și poziția aeroliftului în aparat.

Se cunoaște, de exemplu, faptul, că, la aceeași eficacitate de amestecare, debitul de aer crește cu nivelul de revărsare al aeroliftului, deasupra nivelului lichidului în aparat.

Datele din literatura de specialitate referitoare la această problemă, cît și la diametrul optim al aeroliftului sînt mai mult orientative. Nu sînt publicate date experimentale în acest sens.

Lucrările experimentale prezentate în această lucrare au avut în vedere următoarele două obiective principale:

a) determinarea duratei (vitezei) de omogenizare a fazelor în funcție de diametrul aeroliftului și debitului de aer;

b) determinarea debitului aeroliftului în funcție de diametru, debitul de aer și supraînălțarea deversării (h).

a. *Determinarea timpului de omogenizare a fazelor*

Pentru lucrările experimentale s-a utilizat un paciuc de 0,75 m³, cu diametrul de 0,435 m, cu înălțimea părții cilindrice de 5 m, prevăzut cu aerolifturi intersanjabile de 2, 2,5, 3 și 4″. Diametrul barbotorului de aer, folosit în primele trei cazuri, este de 3/8″, iar în ultimul caz, de 1/2″. În timpul acestor măsurători, partea superioară a aeroliftului a fost la nivelul lichidului din paciuc. Determinările s-au efectuat la următoarele debite de aer (l/h): 250, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1600 și 2000 (la presiune de 2 at.). Pentru determinarea debitului de aer s-au folosit rotametre de laborator cu scală de la 0 la 800 l/h (pentru debite mari legate paralel).

Procesul de omogenizare s-a modelat pe un mediu apos, în care s-au adăugat cantități egale de soluție saturată de hidroxid de sodiu. La intervale de timp de 0,25—40 min s-au luat probe de soluție de la partea superioară și inferioară a paciucului, determinîndu-se concentrația hidroxidului de sodiu prin titrare.

S-a considerat că momentul omogenizării perfecte a soluțiilor se atinge atunci cînd concentrația hidroxidului de sodiu se egalează în partea superioară și inferioară a paciucului. Datele experimentale obținute astfel, se prezintă în tabela 1.

Din interpretarea datelor experimentale prezentate în tabela 1, s-au construit curbele din figura 2. Pe baza acestor date se pot constata următoarele: la

Tabela 1

DINAMICA OMOGENIZĂRII FAZELOR ÎN PACIUCURI LA DIFERITE DEBITE DE AER CU DIAMETRUL DE AEROLIFT

Nr. crt.	Timp de luare probe min.	Locul luării probelor	DIAMETRUL AEROLIFTULUI																			
			2", tub barbotor 3/8"				2,5" tub barbotor 3/8"					3", tub barbotor 3/8"					4" tub barbotor 1/2"					
			DEBIT DE AER l/h																			
			250	400	600	800	200	400	600	800	1000	400	600	800	1000	1200	600	800	1000	1200	1600	2000
			ALCALINITATE Na OH, g/l																			
1.	0,25	sus	0,56	0,92	0,44	1,08	1,20	0,12	0,52	0,48	1,20	3,40	0,12	0,80	1,32	0,08	2,76	0,20	3,88	31,2	2,76	0,44
		jos	abs	abs	abs	0,04	abs	abs	0,04	abs	abs	abs	0,04	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs
2.	0,50	sus	0,72	1,28	0,40	1,12	1,12	0,16	0,52	0,16	0,44	3,68	0,08	0,52	0,48	0,20	2,00	0,08	2,00	1,80	1,36	0,48
		jos	abs	abs	abs	abs	abs	abs	0,84	abs	0,08	abs	0,04	abs	abs	1,44	abs	2,88	abs	abs	abs	abs
3.	0,75	sus	0,96	0,68	0,48	0,96	0,64	0,08	0,44	0,04	0,68	3,20	0,08	0,16	0,24	2,08	0,60	1,12	0,96	1,16	0,88	0,56
		jos	0,04	abs	abs	0,84	0,64	0,52	1,32	0,64	2,36	abs	1,52	0,56	1,36	2,04	1,60	2,36	0,16	0,36	0,80	0,12
4.	1,00	sus	0,92	0,52	0,44	0,36	0,40	0,12	1,32	0,88	1,60	3,52	0,36	0,76	0,52	2,40	0,77	2,64	0,64	0,64	0,84	0,20
		jos	0,80	0,44	2,08	0,84	1,36	1,08	2,96	1,40	1,76	0,08	2,20	1,08	2,08	3,36	1,56	2,84	0,96	1,89	0,88	0,88
5.	1,50	sus	0,76	1,36	0,56	0,84	0,76	0,88	1,88	2,08	2,00	3,56	1,80	1,76	2,00	3,36	0,34	2,76	0,68	0,44	1,08	1,56
		jos	0,60	1,36	2,40	0,68	1,24	2,08	2,84	2,52	2,40	0,16	2,20	1,84	2,64	3,56	2,00	3,32	1,44	1,44	2,20	2,32
6.	2,00	sus	0,84	1,20	1,20	1,20	2,24	1,36	2,48	2,56	2,32	3,52	1,88	1,72	2,64	3,32	0,96	3,24	1,52	1,28	1,36	0,76
		jos	1,64	1,76	2,33	1,12	2,28	2,12	2,92	2,96	2,40	0,56	2,56	2,20	3,04	3,36	2,00	3,28	1,52	2,04	2,08	2,92
7.	3,00	sus	2,24	1,48	1,92	1,08	1,84	1,76	3,00	3,04	2,52	4,08	2,12	2,04	2,88	2,32	1,72	1,68	1,56	1,64	2,04	2,64
		jos	2,52	2,04	2,80	1,76	2,44	2,44	2,92	1,60	2,76	1,28	2,48	2,20	1,36	2,00	2,04	2,52	2,08	2,24	2,68	3,20
8.	4,00	sus	1,88	1,92	2,60	1,64	1,96	2,00	3,08	1,80	2,20	3,28	2,44	2,08	1,68	2,40	2,76	2,40	2,12	2,04	2,44	2,88
		jos	2,56	2,40	2,76	1,56	1,52	2,48	3,36	1,48	1,80	1,16	1,12	1,44	1,84	2,44	2,40	2,12	2,44	2,60	2,92	3,20
9.	5,00	sus	2,08	2,20	2,36	1,52	2,40	3,36	3,40	1,84	2,00	2,00	1,72	1,44	2,16	2,56	2,16	2,76	2,44	2,04	2,80	2,96
		jos	3,12	2,12	2,84	1,72	2,72	1,40	3,56	2,04	2,08	2,08	1,32	1,44	2,20	2,36	2,40	2,00	2,44	2,36	2,88	2,04
10.	6,00	sus	1,40	2,16	2,68	1,56	2,76	1,72	2,76	2,26	2,40	2,04	1,80	1,68	2,20	2,48	2,20	2,08	2,40	2,24	2,88	2,80
		jos	2,84	2,60	2,44	1,40	2,52	1,76	2,32	2,60	1,48	2,24	1,68	1,60	2,40	2,32	2,36	2,16	2,56	2,40	2,04	1,80
11.	10,00	sus	2,48	2,48	2,04	1,24	1,88	1,92	2,52	2,26	2,32	2,16	1,19	1,60	2,04	2,40	1,80	2,56	2,12	1,80	2,32	2,48
		jos	2,80	2,64	2,12	1,24	1,84	2,24	2,84	2,24	2,20	2,40	1,76	1,64	2,04	2,44	2,36	2,24	2,00	1,80	2,22	2,48
12.	16,00	sus	2,68	2,16	2,36	1,36	2,20	2,08	2,56	2,48	2,08	2,00	1,96	1,80	2,12	2,22	2,24	2,48	2,12	2,12	2,24	2,48
		jos	2,12	2,16	2,60	1,40	1,76	2,20	2,40	2,44	2,04	2,36	1,88	1,68	2,04	2,40	2,00	2,40	2,16	2,24	2,20	2,40
13.	40,00	sus	2,40	2,24	2,04	1,36	2,04	1,80	2,68	2,08	2,06	2,24	1,68	1,68	2,08	2,36	2,16	2,32	2,28	2,04	2,32	2,48
		jos	2,36	2,32	2,00	1,44	2,20	0,92	2,76	2,24	2,12	2,24	1,64	1,88	2,00	2,32	3,20	3,44	2,08	2,00	2,44	2,44

Tabela 2

DEBITUL AEROLIFTULUI ÎN FUNCȚIE DE SUPRAÎNĂLȚARE, LA DEBITE DE AER CONSTANT

Nr. crt.	Debit de aer		DIAMETRUL AEROLIFTULUI																	
	l/h	l/m³ apă, min	2" tub central 378"				2,5"tub central 3/8"				3" tub central 3/8"				4" tub central 1/2"			
			SUPRAÎNĂLȚAREA AEROLIFTULUI FAȚĂ DE NIVELUL, cm															
			0,0*	7,5	14,5	23,0	0,0*	7,5	14,5	23,0	0,0*	7,5	14,5	23,0	0,0*	7,5	14,5	23.0
			DEBITUL APEI POMPATE, m³/h															
1	300	6,67	2,01	—	1,02	0,366	—	0	0	0	—	—	—	—	—	0	0	0
2	400	8,90	3,90	3,12	2,33	1,480	2,45	1,30	0,287	0	—	1,44	0	0	0	0	0	0
3	600	10,33	6,00	4,91	3,60	2,700	5,60	4,12	2,400	1,22	5,10	3,60	2,44	0,437	—	0	0	0
4	800	17,780	7,00	—	5,14	4,000	6,60	5,83	4,320	2,77	7,95	6,00	4,37	2,220	4,30	2,40	1,94	0
5	1000	20,222	—	—	—	—	10,00	8,31	6,00	4,34	—	—	—	—	7,20	4,81	2,57	0
6	1200	26,670	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,80	6,00	4,00	1,80
7	1600	35,600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,170	10,32	8,00	4,23
8	2000	44,400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,50

Observații: * Valorile debitelor pentru aerolift la nivelul apei au fost determinate prin extrapolare.

același diametru de aerolift, viteza de amestecare crește o dată cu creșterea debitului de aer, iar relațiile funcționale, între viteza de amestecare și debitul de aer, au un caracter logaritmic, creșterea debitului de aer peste o anumită limită neavînd influență asupra vitezei de omogenizare a fazelor.

Se constată, de asemenea, faptul că diametrul aeroliftului nu schimbă caracterul geometric al funcției.

Din datele cifrice obținute, se poate ajunge la concluzia că raportul dintre debitul de aer (D) și diametrul aeroliftului (d) are o valoare aproape constantă, adică:

$$\frac{D}{d} \approx \text{constant} \ (Ka)$$

Dacă debitul de aer se exprimă în m³/h, iar diametrul aeroliftului în m, această constantă (*Ka*) se apropie de cifra 11. Se menționează, însă, că aceasta este valabilă pentru condițiile de amestecare a unei soluții apoase. Ținînd cont, însă, de relația (3), constanta va rămîne direct proporțională cu densitatea lichidului amestecat.

Dat fiind faptul că, în condițiile experiențelor efectuate, omogenizarea fazelor se realizează cu aeroliftul de 2″, într-o perioadă de timp minim și cu un debit de aer la fel minim, după cum reiese din tabela 1, se poate considera acest diametru al aeroliftului ca optim.

Diametrul interior al vasului de reacție fiind de 435 mm, diametrul aeroliftului față de aceasta, reprezintă 11,5%.

b. *Determinarea debitului aeroliftului*

Experimentările au fost realizate cu aceeași instalație, ca și în cazul precedent.

Studiul influenței supraînălțării marginii aeroliftului deasupra nivelului lichidului în paciuc (*h*) s-a efectuat la valorile $h = 7,5$; 14,5 și 23,0 cm. Măsurarea debitului de lichid s-a făcut prin umplerea unui vas de 10 l și cronometrarea timpului de umplere. Dirijarea apei în acest vas a fost realizată cu ajutorul unui guler, montat la revărsarea aeroliftului.

Datele experimentale obținute în aceste condiții sînt prezentate în tabela 2.

Cum se constată din figura 3, construită pe baza datelor experimentale, debitul aeroliftului scade proporțional cu supraînălțarea aeroliftului la toate valorile debitului de aer și diametrul aeroliftului. Pe baza curbelor din figura 3, s-au determinat, prin extrapolare grafică, valorile debitelor la $h = 0$, adică atunci cînd revărsarea aeroliftului se află la nivelul lichidului din paciuc.

Din datele prezentate se observă că, la fiecare cm de supraînălțare, debitul aeroliftului scade cu 10—20%. Aceasta înseamnă că la fiecare 10 cm de supraînălțare, debitul de aer necesar pentru menținerea aceluiași debit al lichidului se va dubla sau se va tripla (în funcție de diametrul aeroliftului).

Ținînd cont de interdependența dintre datele tabelelor 1 și 2 și caracterul funcționalității determinate de debitul de aer (*D*), diametrul aeroliftului (∅ *a*), raportul diametrelor aeroliftului și paciucului (∅ *d*) și supraînălțarea aeroliftului deasupra nivelului lichidului (*h*), se poate construi nomograma reprezentată în figura 4.

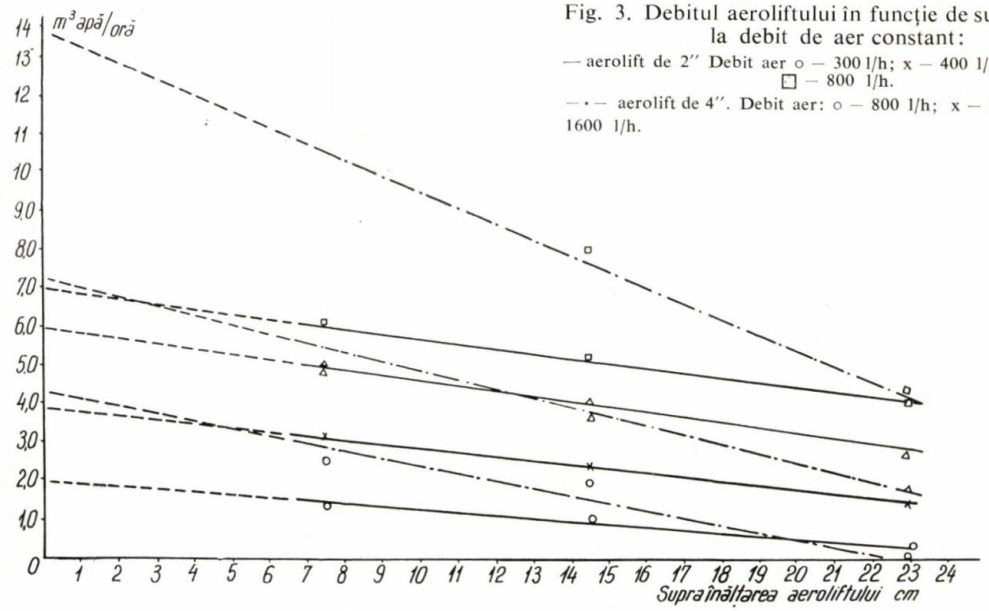


Fig. 3. Debitul aeroliftului în funcție de supraînălțare, la debit de aer constant:
— aerolift de 2" Debit aer o — 300 l/h; x — 400 l/h; Δ — 600 l/h □ — 800 l/h.
— • — aerolift de 4". Debit aer: o — 800 l/h; x — 1000 l/h □ — 1600 l/h.

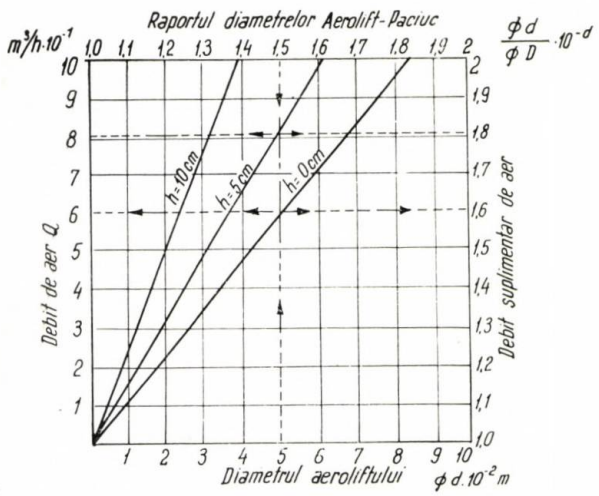


Fig. 4. Nomograma de determinare a debitului de aer optim.

Cu ajutorul nomogramei se alege rapid și destul de exact debitul necesar de aer pentru a se asigura o viteză de amestecare maximă, cu un debit de aer minim.

Pentru utilizarea nomogramei se prezintă următoarele exemple:

Se va determina debitul minim necesar de aer la viteza maximă de omogenizare, cînd diametrul aeroliftului este de 0,05 m raportul diametrelor aerolift-paciuc 0,1 (sau 10%), iar supraînălțarea aeroliftului (h) zero. Pornind de pe abscisă pînă la linia $h = 0$, apoi spre ordonata din stînga, se obține valoarea de 0,6 m³/h. Dacă luăm același caz, însă dacă supraînălțarea va fi de 5 cm, punctul de reper se află pe dreapta cu $h = 5$ cm, în dreptul căreia, tot spre stînga, se obține valoarea de 0,81 m³/h. Dacă pentru cazurile arătate raportul diametrelor aerolift-paciuc va fi 0,15 (sau 15%) $\frac{\varnothing d}{\varnothing D} = 1{,}5 \cdot 10^{-1}$, atunci după ce s-a aflat debitul la $\frac{\varnothing d}{\varnothing D} = 1 \cdot 10^{-1}$, diagrama se utilizează de la abscisă de sus în jos, apoi spre ordonata din dreapta (în direcția săgeților) și obține debitul $D_1 = 1{,}6 \cdot D = 0{,}96$ m³/h. În aceeași situație, dar cu o supraînălțare de 5 cm se obține un debit $D_2 = 1{,}81 \cdot 0{,}81 = 1{,}47$ m³/h.

Se menționează că valorile obținute se referă la un lichid cu o densitate foarte apropiată de unitate. Ținînd cont, însă, de considerațiile teoretice prezentate, și în special de relația (3), $F = Q\ \gamma_l$, debitul necesar de aer se calculează prin înmulțirea debitelor obținute cu ajutorul nomogramei, cu densitatea lichidului sau tulburelii.

Concluzii

1. Utilizînd vase de reacție tip paciuc de 0,75 m³, s-a studiat eficacitatea procesului de amestecare în funcție de debitul de aer, diametrul aeroliftului (sau raportul acestuia față de diametrul vasului) și distanța de revărsare a aeroliftului față de nivelul lichidului în paciuc.

2. Pe baza datelor experimentale s-a constatat că, în condițiile de amestecare optimă, raportul debitului de aer și diametrul aeroliftului este o constantă aproximativ egală cu 11. Adică:

$$\frac{D\ [\text{m}^3/\text{ora}]}{d\ [\text{m}]} \approx 11.$$

3. Studierea efectului de supraînălțarea revărsării aeroliftului a arătat că debitul aeroliftului scade cu 10—20%, la fiecare 10 mm de supraînălțare.

4. Se propune o nomogramă care stabilește relații cantitative între diametrul aeroliftului, raportul acestuia la diametrul vasului de reacție, distanța aeroliftului, față de nivelul lichidului în paciuc și debitul de aer necesar asigurării unei amestecări optime.

Bibliografie

1. Galkin, N. P. și Tihomirov, V. B. Osnovnie proțessî i apparati tehnologhii urana. Gosatomizdat, Moscova, 1961.
2. Sudarikov, B. N. și Rakov, E. Proțessî i apparatî uranovih proizvod.tv. Mașinostroenie, Moscova, 1969.
3. Tătaru, S., O metodă de calcul pentru dimensionarea vaselor de reacție tip Pachuca. Rev. Minelor. XXIII, nr. 5 1972 p. 234.

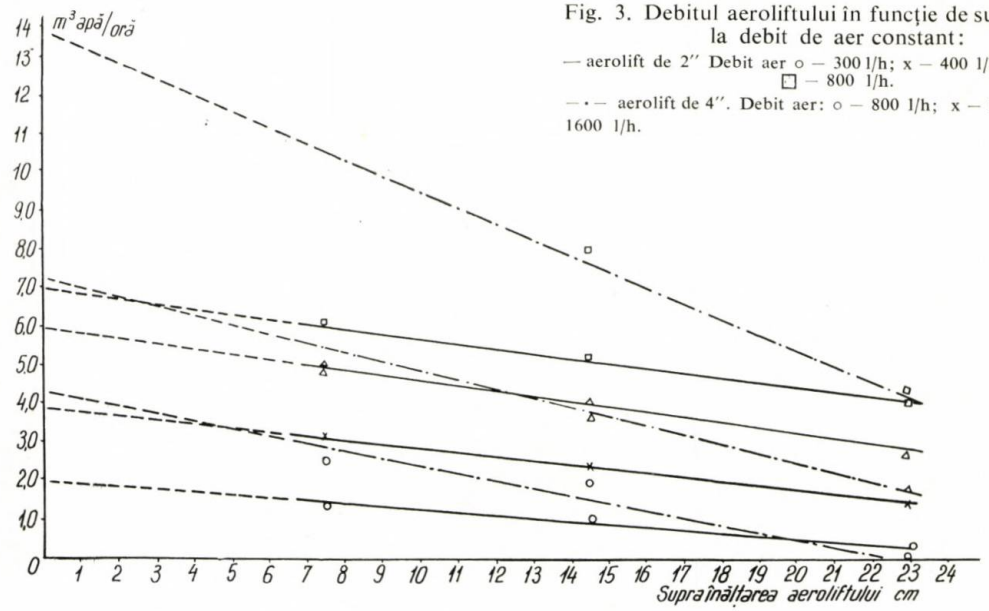


Fig. 3. Debitul aeroliftului în funcție de supraînălțare, la debit de aer constant:
— aerolift de 2" Debit aer o — 300 l/h; x — 400 l/h; Δ — 600 l/h □ — 800 l/h.
— • — aerolift de 4". Debit aer: o — 800 l/h; x — 1000 l/h □ — 1600 l/h.

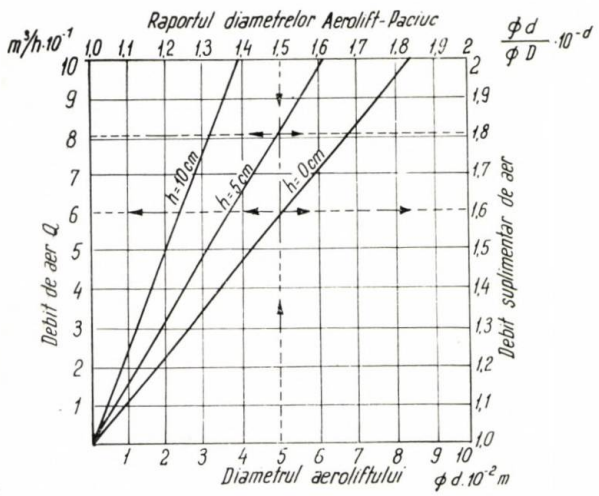


Fig. 4. Nomograma de determinare a debitului de aer optim.

Cu ajutorul nomogramei se alege rapid și destul de exact debitul necesar de aer pentru a se asigura o viteză de amestecare maximă, cu un debit de aer minim.

Pentru utilizarea nomogramei se prezintă următoarele exemple:

Se va determina debitul minim necesar de aer la viteza maximă de omogenizare, cînd diametrul aeroliftului este de 0,05 m raportul diametrelor aerolift-paciuc 0,1 (sau 10%), iar supraînălțarea aeroliftului (h) zero. Pornind de pe abscisă pînă la linia $h = 0$, apoi spre ordonata din stînga, se obține valoarea de 0,6 m³/h. Dacă luăm același caz, însă dacă supraînălțarea va fi de 5 cm, punctul de reper se află pe dreapta cu $h = 5$ cm, în dreptul căreia, tot spre stînga, se obține valoarea de 0,81 m³/h. Dacă pentru cazurile arătate raportul diametrelor aerolift-paciuc va fi 0,15 (sau 15%) $\frac{\varnothing d}{\varnothing D} = 1{,}5 \cdot 10^{-1}$, atunci după ce s-a aflat debitul la $\frac{\varnothing d}{\varnothing D} = 1 \cdot 10^{-1}$, diagrama se utilizează de la abscisă de sus în jos, apoi spre ordonata din dreapta (în direcția săgeților) și obține debitul $D_1 = 1{,}6 \cdot D = 0{,}96$ m³/h. În aceeași situație, dar cu o supraînălțare de 5 cm se obține un debit $D_2 = 1{,}81 \cdot 0{,}81 = 1{,}47$ m³/h.

Se menționează că valorile obținute se referă la un lichid cu o densitate foarte apropiată de unitate. Ținînd cont, însă, de considerațiile teoretice prezentate, și în special de relația (3), $F = Q\ \gamma_l$, debitul necesar de aer se calculează prin înmulțirea debitelor obținute cu ajutorul nomogramei, cu densitatea lichidului sau tulburelii.

Concluzii

1. Utilizînd vase de reacție tip paciuc de 0,75 m³, s-a studiat eficacitatea procesului de amestecare în funcție de debitul de aer, diametrul aeroliftului (sau raportul acestuia față de diametrul vasului) și distanța de revărsare a aeroliftului față de nivelul lichidului în paciuc.

2. Pe baza datelor experimentale s-a constatat că, în condițiile de amestecare optimă, raportul debitului de aer și diametrul aeroliftului este o constantă aproximativ egală cu 11. Adică:

$$\frac{D\ [\text{m}^3/\text{ora}]}{d\ [\text{m}]} \approx 11.$$

3. Studierea efectului de supraînălțarea revărsării aeroliftului a arătat că debitul aeroliftului scade cu 10—20%, la fiecare 10 mm de supraînălțare.

4. Se propune o nomogramă care stabilește relații cantitative între diametrul aeroliftului, raportul acestuia la diametrul vasului de reacție, distanța aeroliftului, față de nivelul lichidului în paciuc și debitul de aer necesar asigurării unei amestecări optime.

Bibliografie

1. Galkin, N. P. și Tihomirov, V. B. Osnovnie proțessî i apparati tehnologhii urana. Gosatomizdat, Moscova, 1961.
2. Sudarikov, B. N. și Rakov, E. Proțessî i apparatî uranovih proizvod.tv. Mașinostroenie, Moscova, 1969.
3. Tătaru, S., O metodă de calcul pentru dimensionarea vaselor de reacție tip Pachuca. Rev. Minelor. XXIII, nr. 5 1972 p. 234.

CORNEL CRAIU
LEONARD BADEA

Model pentru calculul cantităților de produse finite obținute prin conversia materiilor prime constituite din amestecuri de componenți

D.C. 66.012.2:539.2

One presents a linear mathematical model worked out by developing a previously published model which allows to rapidly calculate the material balance in the case of the conversion of a raw material constituted from a mixture of components.
It is considered that the process is formed of m stages of which the stages 1,2,.., $m-1$ are conversion stages of the components and the stage m is a separation stage of the components which are not transformed.
A calculus example is given for a raw material consisting of four components.

Creşterea continuă a cererii de produse chimice a impus folosirea unor materii prime de diferite proveniențe şi cu o compoziție foarte variată.

Printre acestea, materiile prime constituite din amestecuri de componenți, care din cauza impurităților sînt folosite pentru combustie (cum sînt de exemplu gazele reziduale din rafinării formate din hidrocarburi C_1—C_{4+} cu conținut ridicat de sulf), reţin atenția celor care caută noi surse de materii prime chimice.

Pentru elaborarea unui model matematic care să permită calculul rapid (cu ajutorul calculatorului electronic) al cantităților de produse finite rezultate prin conversia unei materii prime constituite dintr-un amestec de componenți, se consideră că procesul este format din m stadii, dintre care stadiile 1, 2,..., $m-1$ sînt stadii de conversie a componenților materiei prime, iar stadiul m este un stadiu de separare a componenților care nu se transformă (fig. 1).

Fiecare stadiu de conversie poate fi alimentat cu materie primă proaspătă, — materie primă netransformată care se recirculă şi —, materii prime secundare, rezultate din celelalte stadii de conversie; materiile prime sînt constituite dintr-un singur fel de component i ($i = A, B, C, \ldots, L = 1,2,3, \ldots, m-1$).

Stadiul de separare poate fi alimentat cu materii prime proaspete şi — secundare, rezultate din stadiile de conversie, care nu se transformă. Pentru simplificare se consideră că acestea sînt constituite dintr-un singur component i ($i = M = m$).

Din fiecare stadiu de conversie pot rezulta produse finite constituite din componenți i' ($i' = A', B', C', \ldots, W' = m + 1, m + 2, \ldots, n'$), materie primă netransformată, materii prime secundare care se transformă în celelalte stadii de conversie în produse finite, şi materii prime secundare care nu se transformă.

Stadiul de conversie poate reprezenta un reactor sau o zonă a acestuia specifică componentului respectiv al materiei prime.

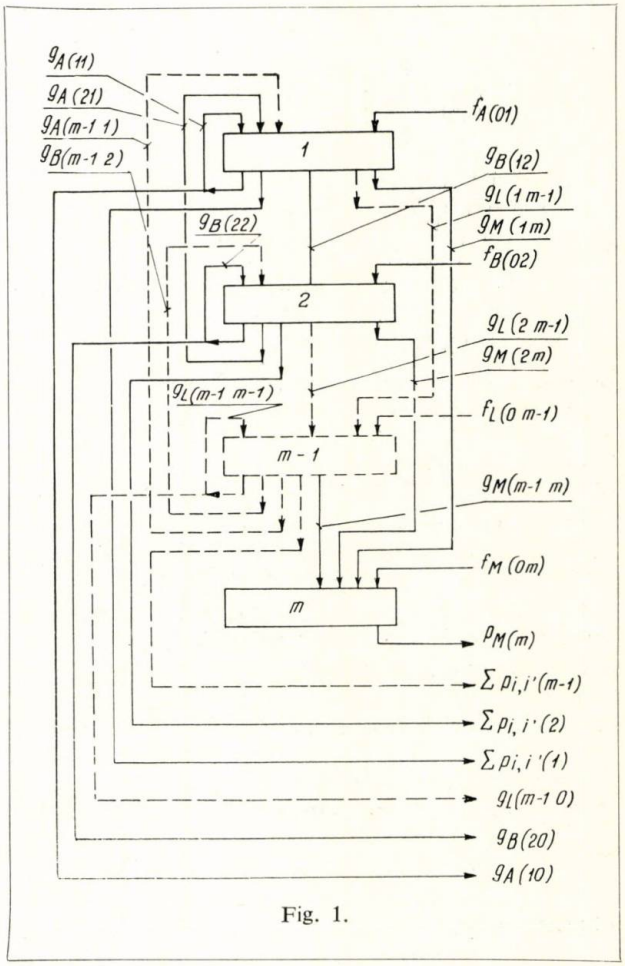


Fig. 1.

Stadiul de separare reprezintă o diviziune abstractă a procesului, în care are loc separarea materiilor prime proaspete și secundare rezultate din stadiile de conversie, care nu se transformă.

Folosind un model matematic pentru calculul bilanțului de materiale al schemelor formate din stadii de transformare, publicat recent [1, 2], se obține, pentru stadiile de conversie ale schemei din figura 1, următorul sistem de ecuații:

$$g_{A(1)} = f_{A(01)} + g_{A(21)} + \ldots + g_{A(m-11)} + g_{A(11)} \quad (1.1.1)$$

$$g_{A(11)} = b_{A(1)}\, r^{+}_{A(1)}\, g_{A(1)} - (1 - a_{A(1)})\,(f_{A(01)} + g_{A(21)} + \ldots + g_{A(m-1\,1)}) \quad (1.1.2)$$

$$g_{A(10)} = (1 - b_{A(1)})\, r^{+}_{A(1)} g_{A(1)} \quad (1.1.3)$$

$$g_{B(12)} = c^{+}_{B(12)}\, g_{A(1)} \quad (1.1.4)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$g_{L(1\,m-1)} = c^{+}_{L(1\,m-1)}\, g_{A(1)} \quad (1.1.\ m+1)$$

$$g_{M(1m)} = c^{+}_{M(1m)}\, g_{A(1)} \quad (1.1.\ m+2)$$

$$\Sigma p_{i,i'(1)} = (1 - a_{A(1)})\,(f_{A(01)} + g_{A(21)} + \ldots + g_{A(m-1\,1)} + \Sigma c^{+}_{i'(1)}\, g_{A(1)} \quad (1.1.\ m+3)$$

$$g_{B(2)} = f_{B(02)} + g_{B(12)} + \ldots + g_{B(m-1\,2)} + g_{B(22)} \quad (1.2.1)$$

$$g_{B(22)} = b_{B(2)}\, r^{+}_{B(2)}\ g_{B(2)} - (1 - a_{B(2)})\,(f_{B(02)} + g_{B(12)} + \ldots + g_{B(m-1\,2)}) \quad (1.2.2)$$

$$g_{B(20)} = (1 - b_{B(2)})\, r^{+}_{B(2)}\, g_{B(2)} \quad (1.2.3)$$

$$g_{A(21)} = c^{+}_{A(21)}\, g_{B(2)} \quad (1.2.4)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$g_{L(2m-1)} = c^{+}_{L(2m-1)}\, g_{B(2)} \quad (1.2.\ m+1)$$

$$g_{M(2m)} = c^{+}_{M(2m)}\, g_{B(2)} \quad (1.2.\ m+2)$$

$$\Sigma p_{i,i'(2)} = (1 - a_{B(2)})\,(f_{B(02)} + g_{B(12)} + \ldots + g_{B(m-1\,2)}) + \Sigma c^{+}_{i'(2)}\, g_{B(2)} \quad (1.2.\ m+3)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$g_{L(m-1)} = f_{L(0\,m-1)} + g_{L(1\,m-1)} + g_{L(2\,m-1)} + \ldots + g_{L(m-2\,m-1)} + g_{L(m-1\,m-1)} \quad (1.m\text{—}1.1)$$

$$g_{L(m-1\,m-1)} = b_{L(m-1)}\, r^{+}_{L(m-1)}\, g_{L(m-1)} - (1 - a_{L(m-1)})\,(f_{L(0\,m-1)} + g_{L(1\,m-1)} + g_{L(2m-1)} + \ldots + g_{L(m-2\,m-1)}) \quad (1.m\text{—}1.2)$$

$$g_{L(m-1\ 0)} = (1 - b_{L(m-1)})\, r^{+}_{L(m-1)}\, g_{L(m-1)} \quad (1.m\text{—}1.3)$$

$$g_{A(m-1\ 1)} = c^{+}_{A(m-1\ 1)}\, g_{L(m-1)} \quad (1.m\text{—}1.4)$$

$$g_{B(m-1\ 2)} = c^{+}_{B(m-1\ 2)}\, g_{L(m-1)} \quad (1.m\text{—}1.5)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots\ldots$$

$$g_{M(m-1\ m)} = c^{+}_{M(m-1\ m)}\, g_{L(m-1)} \quad (1.m - 1.m+2)$$

$$\Sigma p_{i,i'(m-1)} = (1 - a_{L(m-1)})\,(f_{L(0\,m-1)} + g_{L(1\,m-1)} + g_{L(2\ m-1)} + \ldots + g_{L(m-2\,m-1)}) + \Sigma c^{+}_{i'(m-1)}\, g_{L(m-1)} \quad (1.m\text{—}1.m+3)$$

unde:

$f_{i(0j)}$ este debitul de component i — materie primă proaspătă care alimentează stadiul j;

$g_{i(jj')}$ — debitul de component i — materie primă secundară — care rezultă din stadiul j și alimentează stadiul j';

$g_{i(jj)}$ — debitul de component i care este recirculat la stadiul j;

$g_{i(j0)}$ — debitul de component i rezultat din stadiul j, posibil de a fi recirculat, care este folosit la un proces secundar sau constituie pierderi;

$g_{i(j)}$ — suma debitelor de component i care alimentează stadiul j;

$\Sigma p_{i,i'(j)}$ — suma debitelor de componenți i, i' care constituie produsul finit rezultat din stadiul j;

$r^{+}_{i(j)}$ — rația de transformare a componentului i care alimentează stadiul j în component i, maxim posibil de a fi recirculat;

$c^{+}_{i(jj')}$ — rația de transformare a componentului i care alimentează stadiul j în component i care alimentează stadiul j';

$c^{+}_{i'(j)}$ — rația de transformare a componentului i care alimentează stadiul j în component i';

$a_{i(j)}$ — randamentul de recuperare în produsul finit al componentului i care alimentează stadiul j;

$b_{i(j)}$ — rația de recirculare a componentului i care rezultă din stadiul j;

$j,\ j' = 1,2,3,\ldots,\ m.$

Constantele $r^{+}_{i(j)}$, $c^{+}_{i(jj')}$ și $c^{+}_{i(j)}$ denumite și randamente de conversie la o trecere, sînt exprimate în % masă/100.

Pentru stadiul de separare pot fi scrise următoarele relații de bilanț de materiale:

$$g_{M(m)} = f_{M(0m)} + g_{M(1m)} + g_{M(2m)} + \ldots + g_{M(m-1\ m)} \quad (1.m\text{—}1.m+4)$$

$$p_{M(m)} = g_{M(m)} \quad (1.m\text{—}1.m+5$$

unde:

$p_{i(m)}$ este debitul de component i care constituie produsul finit rezultat din stadiul m.

Debitele de componenți care formează produsele finite rezultate din stadiile de conversie se calculează cu relațiile:

$$p_{i'(1)} = c^{+}_{i'(1)}\, g_{A(1)} \quad (2.1)$$

$$p_{i'(2)} = c^{+}_{i'(2)}\, g_{B(2)} \quad (2.2)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots\ldots$$

$$p_{i'(m-1)} = c^{+}_{i'(m-1)}\, g_{L(m-1)} \quad (2.m\text{—}1)$$

$$p_{i'(1)} + p_{i'(2)} + \ldots + p_{i'(m-1)} = c^{+}_{i'(1)}\, g_{A(1)} + c^{+}_{i'(2)}\, g_{B(2)} + \ldots + c^{+}_{i'(m-1)}\, g_{L(m-1)} \quad (2.m)$$

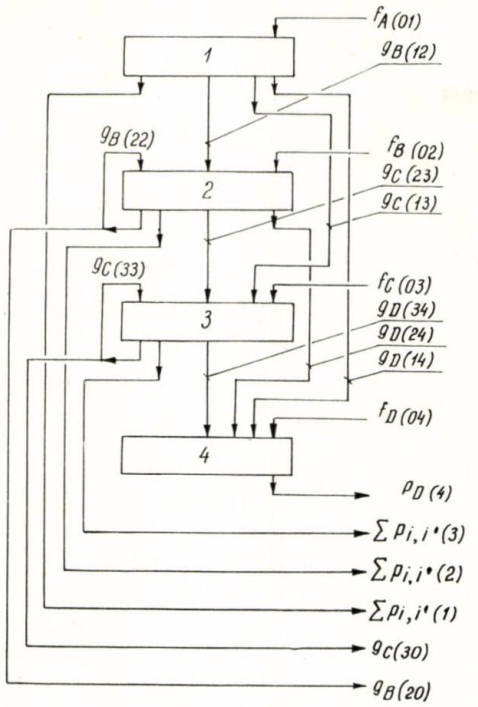


Fig. 2.

Exemplu:

Se consideră materia primă constituită din amestecul de componenți *A*, *B*, *C* și *D*, care se supune conversiei în vederea obținerii produselor finite, constituite din componenții *E* și *F*.

Din proces mai rezultă produsele finite secundare, constituite din componenții *D* și *G*.

Prin conversia componentului *A* rezultă și materiile prime secundare, constituite din componenții *B*, *C* și *D*.

Prin conversia componentului *B* rezultă și materiile prime secundare *C* și *D*, și prin conversia componentului *C* — materia primă secundară *D*.

Materiile prime secundare constituite din componenții *B* și *C* sînt recirculate în proces.

Se cere să se determine cantitățile de produse finite rezultate.

Datele inițiale:

Numărul stadiilor procesului: $m = 4$ (fig. 2), cu destinația:

— stadiul 1, 2, 3 pentru conversia componentului *A*, respectiv —*B* și —*C*;

— stadiul 4 pentru separarea componentului *D*.

$$f_{A(01)} = 30\ t/zi$$
$$f_{B(02)} = 100\ t/zi$$
$$f_{C(03)} = 110\ t/zi$$
$$f_{D(04)} = 60\ t/zi$$
$$\Sigma f_{i(0j)} = 300\ t/zi$$
$$c^{+}_{B(12)} = 0{,}03$$
$$c^{+}_{C(13)} = 0{,}05$$
$$c^{+}_{D(14)} = 0{,}24$$
$$\left.\begin{aligned} c^{+}_{E(1)} &= 0{,}13 \\ c^{+}_{F(1)} &= 0{,}18 \\ c^{+}_{G(1)} &= 0{,}37 \end{aligned}\right\} \Sigma c^{+}_{i'(1)} = 0{,}68$$
$$r^{+}_{B(2)} = 0{,}15$$
$$c^{+}_{C(23)} = 0{,}08$$
$$c^{+}_{D(24)} = 0{,}23$$
$$\left.\begin{aligned} c^{+}_{E(2)} &= 0{,}30 \\ c^{+}_{F(2)} &= 0{,}15 \\ c^{+}_{G(2)} &= 0{,}09 \end{aligned}\right\} \Sigma c^{+}_{i'(2)} = 0{,}54$$
$$r^{+}_{C(3)} = 0{,}40$$
$$c^{+}_{D(34)} = 0{,}09$$
$$\left.\begin{aligned} c^{+}_{E(3)} &= 0{,}47 \\ c^{+}_{F(3)} &= 0{,}01 \\ c^{+}_{G(3)} &= 0{,}03 \end{aligned}\right\} \Sigma c^{+}_{i'(3)} = 0{,}51$$
$$a_{B(2)},\ a_{C(3)} = 0{,}98$$
$$a_{A(1)} = 1$$
$$b_{B(2)},\ b_{C(3)} = 0{,}99$$

Notînd: $g_{A(1)} = x_1$, $g_{B(12)} = x_2$, $g_{C(13)} = x_3$, $g_{D(14)} = x_4$, $\Sigma p_{i,i'(1)} = x_5$, $f_{A(01)} = x_6$, $g_{B(2)} = x_7$, $g_{B(22)} = x_8$, $g_{B(20)} = x_9$, $g_{C(23)} = x_{10}$, $g_{D(24)} = x_{11}$, $\Sigma p_{i,i'(2)} = x_{12}$, $f_{B(02)} = x_{13}$, $g_{C(3)} = x_{14}$, $g_{C(33)} = x_{15}$, $g_{C(30)} = x_{16}$, $g_{D(34)} = x_{17}$, $\Sigma p_{i,i'(3)} = x_{18}$, $f_{C(03)} = x_{19}$, $g_{D(4)} = x_{20}$, $p_{D(4)} = x_{21}$, $f_{D(04)} = x_{22}$ și înlocuind în ecuațiile modelului general (1.1.1.)—(1.*m*—1.*m* + 5) variabilele $x_1 \div x_{22}$ și constantele conform datelor problemei, rezultă:

$$x_1 = x_6 \tag{3.1}$$
$$x_2 = 0{,}03\ x_1 \tag{3.2}$$
$$x_3 = 0{,}05\ x_1 \tag{3.3}$$
$$x_4 = 0{,}24\ x_1 \tag{3.4}$$
$$x_5 = 0{,}68\ x_1 \tag{3.5}$$
$$x_7 = x_{13} + x_2 + x_8 \tag{3.6}$$
$$x_8 = 0{,}99.0{,}15\ x_7 - (1—0{,}98)\ (x_{13} + x_2) \tag{3.7}$$
$$x_9 = (1—0{,}99)\ 0{,}15\ x_7 \tag{3.8}$$
$$x_{10} = 0{,}08\ x_7 \tag{3.9}$$
$$x_{11} = 0{,}23\ x_7 \tag{3.10}$$
$$x_{12} = 0{,}54\ x_7 + (1—0{,}98)\ (x_{13} + x_2) \tag{3.11}$$
$$x_{14} = x_{19} + x_3 + x_{10} + x_{15} \tag{3.12}$$
$$x_{15} = 0{,}99.0{,}4\ x_{14} - (1—0{,}98)\ (x_{19} + x_3 + x_{10}) \tag{3.13}$$
$$x_{16} = (1—0{,}99)\ 0{,}4\ x_{14} \tag{3.14}$$
$$x_{17} = 0{,}09\ x_{14} \tag{3.15}$$
$$x_{18} = 0{,}51 x_{14} + (1—0{,}98)\ (x_{19} + x_3 + x_{10}) \tag{3.16}$$
$$x_{20} = x_{22} + x_4 + x_{11} + x_{17} \tag{3.17}$$
$$x_{21} = x_{20} \tag{3.18}$$

$$x_6 = 30 \quad (3.19)$$
$$x_{13} = 100 \quad (3.20)$$
$$x_{19} = 110 \quad (3.21)$$
$$x_{22} = 60 \quad (3.22)$$

Soluția sistemului de ecuații (3.1)—(3.22) este: $x_1 = 30$, $x_2 = 0{,}9$, $x_3 = 1{,}5$, $x_4 = 7{,}2$, $x_5 = 20{,}4$, $x_6 = 30$, $x_7 = 116{,}1$, $x_8 = 15{,}2$, $x_9 = 0{,}2$, $x_{10} = 9{,}3$, $x_{11} = 26{,}7$, $x_{12} = 64{,}7$ $x_{13} = 100$, $x_{14} = 196$, $x_{15} = 75{,}2$ $x_{16} = 0{,}8$, $x_{17} = 17{,}6$, $x_{18} = 102{,}4$, $x_{19} = 110$, $x_{20} = 111{,}5$, $x_{21} = 111{,}5$, $x_{22} = 60$.

Cantitățile de componenți care formează produsele finite, calculate cu ecuațiile (2.1)—(2.m), sînt:

$$p_{E(1)} = 0{,}13\, x_1 = 3{,}9 \text{ t/zi}$$
$$p_{E(2)} = 0{,}30\, x_7 = 34{,}8 \text{ t/zi}$$
$$p_{E(3)} = 0{,}47\, x_{14} = 92{,}1 \text{ t/zi}$$
$$\Sigma p_{E(j)} = 130{,}8 \text{ t/zi}$$
$$p_{F(1)} = 0{,}18\, x_1 = 5{,}4 \text{ t/zi}$$
$$p_{F(2)} = 0{,}15\, x_7 = 17{,}4 \text{ t/zi}$$
$$p_{F(3)} = 0{,}01\, x_{14} = 2{,}0 \text{ t/zi}$$
$$\Sigma p_{F(j)} = 24{,}8 \text{ t/zi}$$
$$p_{G(1)} = 0{,}37\, x_1 = 11{,}1 \text{ t/zi}$$
$$p_{G(2)} = 0{,}09\, x_7 = 10{,}5 \text{ t/zi}$$
$$p_{G(3)} = 0{,}03\, x_{14} = 5{,}9 \text{ t/zi}$$
$$\Sigma p_{G(j)} = 27{,}5 \text{ t/zi}$$

Cantitatea de component D calculată cu ecuația (1.m — 1.m + 5) este:

$$p_{D(4)} = x_{20} = 111{,}5 \text{ t/zi}$$

Cantitățile de component B și C rămase în produsele finite, calculate cu ajutorul ecuațiilor (1.2.m + 3) și (1.m — 1.m + 3), sînt:

$$p_{B(2)} = (1 - 0{,}98)(x_{13} + x_2) = 2{,}0 \text{ t/zi}$$
$$p_{C(3)} = (1 - 0{,}98)(x_{19} + x_3 + x_{10}) = 2{,}4 \text{ t/zi}$$
$$p_{B(2)} + p_{C(3)} = 4{,}4 \text{ t/zi}$$

Pierderile din recicluri sînt:

$$x_9 + x_{16} = 1 \text{ t/zi}$$

Bibliografie

1. Badea, L., Rev. Chim., **25**, nr. 3, 1974, p. 207.
2. Badea, L., Belcea, I., Rev. Chim., **25**, nr. 4, 1974, p. 291.

brevete

MEDIU PENTRU CULTIVAREA TULPINII ESCHERICHIA COLI BREVET Nr 55590

Invenția se referă la un mediu pentru cultivarea tulpinii *Escherichia coli* producătoare de penicilinocilază (penicilinamidază) enzimă care scindează penicilina. Mediul, conform invenției, folosește ureea în proporție de 0,1—1% ca sursă de azot și lecitina în proporție de 0,01—0,05% ca stimulator al procesului de elaborare a enzimei penicilinacilazice. Prin utilizarea acestui mediu se obțin randamente de scindare a penicilinei G potasice cuprinse între 68—85%, iar capacitatea de scindare a tulpinii Escherichia coli este mult mărită, ceea ce face rentabilă aplicarea în industrie a mediului.

Dosar nr. 65516
Data înregistrării: 08.01. 1971
Data publicării: 30.05. 1973
AUTORI:
biol. Maria Dogariu
biol. Georgeta Alupei
biol. Ecaterina Grumeza
biol. Maria Verdeș
biol. Tudor Cobzaru
biol. Gabi Friedman

(51) Int, cl.: A 61 k 21/00.
C 12 d 9/00
(52) Cl.: 6a, 22
30 h, 6
(53) C.Z.U.: 615. 799.932

TITULAR:
Întreprinderea de antibiotice-Iași

PROCEDEU CONTINUU DE FABRICARE A ESTERILOR ACETICI

BREVET Nr. 55369

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a esterilor acidului acetic cu diverși alcooli grași.

Se știe că esterii acidului acetic se obțin industrial din reacția acestui acid cu alcoolii, în prezența unor catalizatori acizi, îndepărtînd continuu din sistem apa de reacție formată, folosind o distilare azeotropă cu un antrenor sau cu esterul format. Sinteza poate fi condusă în condiții echimoleculare între reactanți sau cu exces de acid sau alcool. Prelucrarea esterului brut comportă o neutralizare a acidității remanente, deshidratarea și concentrarea în trepte a esterului.

Prelucrarea ulterioară a esterului brut, provenit din sinteze cu exces mare de reactanți, este dificilă, iar la condiții echimoleculare conversiile sînt mici, necesitînd recircularea unor cantități mari de produse nereacționate. De asemenea, cantitățile de catalizator adăugate sînt considerabile.

Procedeul continuu de fabricare a esterilor acetici din acid acetic și alcooli, conform invenției, realizează esterificarea cu un exces minim (2. . . 7% molar) de componentă alcoolică și cu un adaos minim de catalizator acid (1,1. . . 0,2 față de reactanți). Reacția are loc pe o coloană și într-un blaz cu rol dublu, atît de desăvîrșire a esterificării cu catalizatorul acumulat, cît și redistilarea esterului brut. Urmează o spălare alcalină continuă în pompă centrifugă și separarea fazelor, faza organică supunîndu-se deshidratării și concentrării.

Procedeul continuu de fabricare a esterilor acetici, conform invenției, aduce următoarele avantaje:

— este un procedeu continuu cu mare productivitate;
— toate fazele fiind continue, se pretează la automatizare;
— permite obținerea directă a unor esteri tehnici cu concentrații ridicate (94. . . 96%) și alți indicatori favorabili;
— folosirea de cantități mici de catalizator acid în coloana de sinteză duce la scăderea coroziunii.

Dosar nr.: 68290
Data înregistrării: 27.09. 1971
Data publicării: 30.03 1973

C.I.B.: C 07 c, 67/12
Cl.: 12 c, 11;
12 0, 12
C.Z.U.: 661.731. 7

AUTORI:
ing. Richard-Francisc Pape
ing. Leonard Bauer
ing. Ioan Dumitru
ing. Ludmila Dan
ing. Bujor Par
ing. Liliana Coandă
ing. Mircea Ilieș
Augustin Busch
Alexandru Holacsek
Tiberiu Martinescu

TITULAR:
Fabrica de produse chimice „Solventul" Timișoara

MIHU CERCHEZ
ANGELA ŢURCANU
RADU TĂNĂSESCU

Algoritm pentru rezolvarea unor probleme de programare neliniară cu aplicaţii în proiectarea optimă a condensatoarelor

D. C. 681. 3:

An algorythm is proposed for solving a non-linear programming problem, the objective function and the restrictions being generalised polynomial functions with positive coefficients. A simplification is obtained by passing to the dual problem, the objective function becoming a product function and the restrictions being linearised. By applying then the Lagrange multiplier method, the problem is finally reduced to solving a system of non-linear equations by the Newton — Raphson method. This algorythm was at the basis of a programme for condenser optimizing written in FORTRAN IV and rolled on calculus system IBM/360.

La proiectarea instalaţiilor chimice complexe, apare frecvent necesitatea condensării vaporilor obţinuţi în diferite faze ale procesului tehnologic.

Pentru condensarea vaporilor se folosesc condensatoare tubulare, în care sînt delimitate două spaţii de circulaţie pentru fluide:

— spaţiul dintre ţevi — spaţiul intertubular în care condensează vaporii.

— spaţiul din ţevi — spaţiul tubular în care circulă agentul de răcire.

Condensarea vaporilor puri în spaţiul intertubular are loc la o temperatură constantă, cantitatea de căldură rezultată în timpul condensării fiind preluată de către agentul de răcire, a cărui temperatură creşte.

Numărul mare de condensatoare care se proiectează anual justifică pe deplin abordarea problemei cheltuielilor necesitate de construcţia şi exploatarea acestor aparate.

În practica curentă de proiectare sînt neglijate, de obicei, cheltuielile variabile anuale, ceea ce duce la concluzia eronată că minimizarea cheltuielilor anuale pentru un anumit aparat se poate face exclusiv prin reducerea preţului de construcţie al aparatului (reducerea suprafeţei de transfer termic).

Problema minimizării cheltuielilor anuale ale unui condensator, care conduce în final la o proiectare optimă a aparatului, se poate trata prin programare geometrică.

În această lucrare se prezintă un algoritm de rezolvare a unei clase de probleme de programare neliniară în care se încadrează şi proiectarea optimă a condensatoarelor folosind metoda multiplicatorilor Lagrange.

Modelul matematic folosit

Algoritmul propus în continuare este aplicat la rezolvarea unui model matematic prezentat în literatura de specialitate [1].

Se pune problema de a minimiza totalul cheltuielilor anuale pentru un condensator. Notînd cu C totalul acestor cheltuieli, se scrie expresia:

$$C = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 \tag{1}$$

unde:

c_1 reprezintă cheltuielile legate de condensarea vaporilor;

c_2 — cheltuieli fixe pe condensator;

c_3 — costul energiei necesare pompării agentului de răcire prin ţevile condensatorului;

c_4 — cheltuielile de întreţinere.

c_1, c_2, c_3, c_4, avînd următoarele expresii [1]:

$$c_1 = \alpha_0\, Q + \alpha_1\, t_m\, Q + \frac{\beta_1}{N^{7/6}\; D_0\, L^{4/3}} + \frac{\beta_2\, D_i^{0,8}}{N^{0,2}\; L} \tag{2}$$

$$c_2 = \beta_3\, N D_0\, L \tag{3}$$

$$c_3 = \frac{\beta_4\, L}{D_i^{4,8}\; N^{1,8}} \tag{4}$$

$$c_4 = \frac{\beta_7}{N D_i\, L} \tag{5}$$

unde:

$$\beta_1 = \frac{\alpha_1\, p_F}{k_f} (W C_p\, \Delta T)^{7/3} \frac{\mu_f^{1/3}}{\left(2\, \lambda \rho_f^2\, g\right)^{1/3}\; (0{,}725\; \pi)^{4/3}}$$

$$\beta_2 = \frac{\alpha_1\, p_F\, \Delta T^2\, \mu^{0,4}\, C_p^{1,6}\, W^{1,2}}{0{,}069714\; K^{0,6}\; \pi^{0,2}}\;;$$

$$\beta_3 = \pi\, C_H\, p_c\ ;$$

$$\beta_4 = \frac{1{,}472\, C_E B P_F\, W^{2,8}\, (\mu/4)^{0,2}}{g \eta \rho^2\, \pi^{1,8}}$$

$$\beta_7 = \frac{\alpha_1\, Q_2\, R_F}{\pi}$$

Se obține astfel următoarea expresie a funcției obiectiv:

$$C = \alpha_0\, Q + \alpha_1\, t_m\, Q + \frac{\beta_1}{N^{7/6}\, D_o\, L^{4/3}} + \frac{\beta_2\, D_i^{0,8}}{N^{0,2}\, L} + \beta_3\, N D_0\, L + \frac{\beta_4\, L}{D_i^{4,8}\, N^{1,8}} + \frac{\beta_7}{N D_i\, L} \qquad (6)$$

Primii doi termeni din funcția de optimizat fiind constanți (vezi anexa 1), funcția care trebuie optimizată va fi:

$$C_1 = \frac{\beta_1}{N^{7/6}\, D_0\, L^{4/3}} + \frac{\beta_2\, D_i^{0,8}}{N^{0,2}\, L} + \beta_3\, N D_0\, L + \frac{\beta_4\, L}{D_i^{4,8}\, N^{1,8}} + \frac{\beta_7}{N D_i\, L} \qquad (7)$$

Funcția obiectiv este, deci, un polinom cu coeficienți pozitivi $j = 1,\ldots\ 4{,}7$ în variabilele N, D_0, L, D_i.

Variabilele D_0 și D_i trebuie să satisfacă următoarele restricții:

$$D_0 \leqslant D_{0\,\max} \qquad (8)$$

$$D_0 - D_i \geqslant 2l \qquad (9)$$

Dacă se notează

$$\beta_5 = 2\ l,\ \beta_6 = 1,\ \beta_8 = \frac{1}{D_{0\,\max}}$$

relațiile (8) și (9) devin:

$$1 \geqslant \frac{\beta_5}{D_0} + \frac{\beta_6\, D_i}{D_0} \qquad (10)$$

$$1 \geqslant \beta_8\, D_0 \qquad (11)$$

Se obține astfel următorul model matematic: Să se minimizeze funcția C_1 dată de (7), supusă restricțiilor (10) și (11).

Se constată că funcția obiectiv este de forma:

$$P = \sum_{j=1}^{n_0} P_j\,(x) \qquad (12)$$

supusă la restricțiile:

$$1 \geqslant \sum_{\substack{j=n+1 \\ k-1}}^{n_k} P_j\,(x) \qquad k = 1,\ldots,\ p \qquad (13)$$

unde:

n_0 este numărul de termeni din funcția obiectiv;

p — numărul de restricții;

m — numărul de variabile din P_j.

Polinoamele $P_j(x)$ au următoarea expresie:

$$P_j = \beta_j\, (x_1)^{\alpha_{1j}} \ldots\ldots\ldots (x_m)^{\alpha_{mj}}\ \beta_j > 0$$

Minimizarea unor polinoame de forma (12), supuse unor restricții de forma (13), a fost dată de D u f f i n, P e t e r s o n și Z e n e r în [2], prin extinderea programării geometrice la cazul inegalităților de forma (13). Folosind procedeul elaborat în [2], se poate trece de la min $P\,(x)$ la maximul funcției duale $V(\delta) = \prod_{j=1}^{n_0} \left(\frac{\beta_j}{\delta_j}\right)^{\delta_j}$, unde δ este un sistem de ponderi: $\delta_1, \ldots\ldots\ldots, \delta_n$, cu următoarele restricții:

$$\sum_{j=1}^{n_0} \delta_j = 1 \qquad (14)$$

$$\sum_{j=1}^{n_p} \alpha_{ij}\, \delta_j = 0 \qquad \begin{matrix} i = 1,\ldots\ldots m \\ j = 1,\ldots\ldots n_p \end{matrix} \qquad (15)$$

$$\delta_j \geqslant 0 \qquad \begin{matrix} j = 1,\ldots\ldots\ldots n_p \\ n_p = \text{numărul de ponderi } \delta_i \text{ total.} \end{matrix} \qquad (16)$$

Dacă restricțiile sînt de forma (13), funcția duală are forma:

$$V(\delta) = \prod_{j=1}^{n_p} (\beta_j/\delta_j)^{\delta_j} \prod_{k=1}^{p} (\gamma_k)^{\gamma_k} =$$

$$= \prod_{j=1}^{n_0} (\beta_j/\delta_j)^{\delta_j} \prod_{j=n_0+1}^{n_p} (\beta_j/\delta_j)^{\delta_j} \prod_{k=1}^{p} (\gamma_k)^{\gamma_k} \qquad (17)$$

unde:

$$\gamma_k = \sum_{\substack{j=n+1 \\ k-1}}^{n_k} \delta_j \qquad k = 1,\ldots\ldots p$$

reprezintă suma ponderilor restricției de ordinul k.

Deoarece logaritmul natural este o funcție strict crescătoare, se poate trece de la max $V(\delta)$ la max ln V (δ):

$$\ln V\,(\delta) = \sum_{j=1}^{n_0} \ln (\beta_j/\delta_j)^{\delta_j} + \sum_{k=1}^{p} \sum_{\substack{j=n+1 \\ k-1}}^{n_k} \ln (\beta_j/\delta_j)^{\delta_j} +$$

$$+ \sum_{k=1}^{p} \sum_{\substack{j=n+1 \\ k-1}}^{n_k} \delta_j \ln (\gamma_k) =$$

$$= \sum_{j=1}^{n_0} \delta_j \ln (\beta_j/\delta_j + \sum_{k=1}^{p} \sum_{\substack{j=n+1 \\ k-1}}^{n_k} \delta_j \ln (\beta_j\, \gamma_k/\delta_j) \qquad (18)$$

În exemplul nostru se obține modelul următor: Să se maximizeze funcția:

$$V_1(\delta) = \ln V(\delta) = \qquad (19)$$

$$= \sum_{j=1}^{7} (\delta_j \ln (\beta_j/\delta_j)) + (\delta_5 + \delta_6) \ln (\delta_5 + \delta_6) + \delta_8 \ln \beta_8$$

de variabile δ_i, $i = 1,\ldots,8$, supusă restricțiilor:

$$\varphi_1 = \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4 + \delta_7 = 1 \qquad (20)$$

$$\varphi_2 = -\frac{7}{6}\,\delta_1 - 0{,}2\,\delta_2 + \delta_3 - 1{,}8\delta_4 - \delta_7 = 0 \qquad (21)$$

$$\varphi_3 = -\delta_1 + \delta_3 - \delta_5 - \delta_6 + \delta_8 = 0 \qquad (22)$$

$$\varphi_4 = 0{,}8\,\delta_2 - 4{,}8\,\delta_4 + \delta_6 - \delta_7 = 0 \qquad (23)$$

$$\varphi_5 = -\frac{4}{3}\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 + \delta_4 - \delta_7 = 0 \quad (24)$$

$$\delta_j > 0 \qquad j = 1,\ldots\ldots, 8 \quad (25)$$

Soluție:

Folosind metoda multiplicatorilor lui Lagrange, se scrie funcția:

$$F = V_1 + \lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2 + \lambda_3 \varphi_3 + \lambda_4 \varphi_4 + \lambda_5 \varphi_5 \quad (26)$$

și se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial F}{\partial \delta_i} = 0 & i = 1,\ldots\ldots, 8 \quad (27) \\ \varphi_j = 0 & j = 1,\ldots\ldots, 5 \quad (28) \end{cases}$$

format din 13 ecuații cu 13 necunoscute. Calculînd derivatele parțiale în raport cu $\delta_1, \delta_2, \ldots\ldots, \delta_8$ ale funcției F și ținînd seamă de (20) + (24) și (28), se obține sistemul:

$$F'_{\delta_1} = \ln \beta_1 - 1 - \ln \delta_1 + \lambda_1 - \frac{7}{6}\lambda_2 - \frac{4}{3}\lambda_5 = 0 \quad (29)$$

$$F'_{\delta_2} = \ln \beta_2 - 1 - \ln \delta_2 + \lambda_1 - 0{,}2\,\lambda_2 + 0{,}8\,\lambda_4 - \lambda_5 = 0 \quad (30)$$

$$F'_{\delta_3} = \ln \beta_3 - 1 - \ln \delta_3 + \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_5 = 0 \quad (31)$$

$$F'_{\delta_4} = \ln \beta_4 - 1 - \ln \delta_4 + \lambda_1 - 1{,}8\,\lambda_2 - 4{,}8\,\lambda_4 + \lambda_5 = 0 \quad (32)$$

$$F'_{\delta_5} = \ln \beta_5 - 1 - \ln \delta_5 + \ln (\delta_5 + \delta_6) + 1 - \lambda_3 = 0 \quad (33)$$

$$F'_{\delta_6} = \ln \beta_6 - 1 - \ln \delta_6 + \ln (\delta_5 + \delta_6) + 1 - \lambda_3 + \lambda_4 = 0 \quad (34)$$

$$F'_{\delta_7} = \ln \beta_7 - 1 - \ln \delta_7 + \lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_4 - \lambda_5 = 0 \quad (35)$$

$$F'_{\delta_8} = \ln \beta_8 + \lambda_3 = 0 \quad (36)$$

$$\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4 + \delta_7 - 1 = 0 \quad (37)$$

$$-7/6\ \delta_1 - 0{,}2\,\delta_2 + \delta_3 - 1{,}8\,\delta_4 - \delta_7 = 0 \quad (38)$$

$$-\delta_1 + \delta_3 - \delta_5 - \delta_6 + \delta_8 = 0 \quad (39)$$

$$0{,}8\,\delta_2 - 4{,}8\,\delta_4 + \delta_6 - \delta_7 = 0 \quad (40)$$

$$-4/3\ \delta_1 - \delta_2 + \delta_3 + \delta_4 - \delta_7 = 0 \quad (41)$$

Folosind (33), (34), (36), se obține succesiv:

$$\lambda_3 = -\ln \beta_3 \quad (42)$$

$$\lambda_4 = \ln (e^{\ln \beta_8} - e^{\ln \beta_5}) \quad (43)$$

$$\delta_6 = \delta_5 (e^{-\ln \beta_5 - \ln \beta_8} - 1) \quad (44)$$

iar sistemul (29) ÷ (36) devine:

$$\lambda_1 - 7/6\ \lambda_2 - 4/3\ \lambda_5 = 1 - \ln \beta_1 + \ln \delta_1 - \ln \beta_8 = d_1 \quad (45)$$

$$\lambda_1 - 0{,}2\,\lambda_2 - \lambda_5 = 1 - \ln \beta_2 + \ln \delta_2 - 0{,}8 \ln (e^{-\ln \beta_8} - e^{\ln \beta_5}) = d_2 \quad (46)$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_5 = 1 - \ln \beta_3 + \ln \delta_3 + \ln \beta_8 = d_4 \quad (47)$$

$$\lambda_1 - 1{,}8\,\lambda_2 + \lambda_5 = 1 - \ln \beta_4 + \ln \delta_4 + 4{,}8 \ln (e^{-\ln \beta_8} - e^{\ln \beta_5}) = d_4 \quad (48)$$

$$\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_5 = 1 - \ln \beta_7 + \ln \delta_7 + \ln (e^{-\ln \beta_8} - e^{\ln \beta_5}) = d_5 \quad (49)$$

Din (37) ÷ (49) se determină $\delta_1, \ldots, \delta_8, \lambda_1, \ldots, \lambda_5$.

Din (47), (48), (49) se deduce:

$$\lambda_1 = \frac{d_5 + d_3}{2}$$

$$\lambda_2 = 5/14\,(d_3 - d_4)$$

$$\lambda_5 = 1/7\,d_3 - 1/23\,d_5 + 5/14\,d_4$$

Ecuațiile (45), (46) devin:

$$-9\,d_3 - 5\,d_4 + 98\,d_5 = 84\,d_1 \quad (50)$$

$$2\,d_3 - 2\,d_4 + 7\,d_5 = 7\,d_2 \quad (51)$$

Folosind valorile lui $d_1, \ldots d_5$, din (45) ÷ (49) și notînd $a_i = ln\,\beta_i$, $i = 1, \ldots, 8$, relațiile (50) și (51) devin:

$$84 \ln \delta_1 + 9 \ln \delta_3 + 5 \ln \delta_4 - 98 \ln \delta_7 = 84\,a_1 + 5\,a_4 - 98\,a_7 + 84\,a_8 + 74 \ln (e^{-a_8} - e^{a_5}) \quad (52)$$

$$-7 \ln \delta_2 + 2 \ln \delta_3 - 2 \ln \delta_4 + 7 \ln \delta_7 = -7\,a_2 - 2\,a_4 + 7\,a_7 - 3 \ln (e^{-a_8} - e^{a_5}) \quad (53)$$

Din sistemul format din ecuațiile (37) ÷ (41) și (44), (52), (53), de 8 ecuații cu 8 necunoscute, se deduc $\delta_1, \ldots, \delta_8$, în modul următor:

Din primele 6 ecuații ale sistemului se determină $\delta_1, \ldots, \delta_6$ funcție de δ_7 și δ_8 și se introduc în ultimele două ecuații. Se obține un sistem logaritmic de 2 ecuații, cu 2 necunoscute, care se rezolvă prin metoda Newton-Raphson (vezi anexa 1).

Soluția acestui sistem, notată $(\delta_j^*)\,j = 1, \ldots, 8$, conduce la o valoare minimă a cheltuielilor totale anuale, a cărei expresie este dată de:

$$\min C_1 = \sum_{j=1}^{7} (\delta_j^* \ln (\beta_j/\delta_j^*)) + (\delta_5^* + \delta_6^*) \ln (\delta_5^* + \delta_6)^* + \delta_8^* \ln \beta_8 \quad (54)$$

Valorile optime ale variabilelor de proiectare N, D_0, L, D_i, se obțin ținînd seamă de faptul că cheltuielile parțiale optime C_j^* se obțin din expresia:

$$C_j^* = \delta_j^* \min C_1 \qquad j = 1,\ldots\ldots,5 \quad (55)$$

Substituind primii patru termeni din ecuația (7) în ecuația (55) și apoi aplicînd logaritmii în ambii membri, se obține sistemul:

$$-7/6 \ln N - \ln D_0 - 4/3 \ln L = \ln (\delta_1^* C_{1\,min}/\beta_1)$$

$$-0{,}2 \ln N - \ln L + 0{,}8 \ln D_i = \ln (\delta_2^* C_{1\,min}/\beta_2) \quad (56)$$

$$\ln N + \ln D_0 + \ln L = \ln (\delta_3^* C_{1min}/\beta_3)$$

$$-1{,}8 \ln N + \ln L - 4{,}8 \ln D_i = \ln (\delta_4^* C_{1\,min}/\beta_4)$$

a cărui soluție conduce la valorile optime ale variabilelor N, D_0, D_i, L.

Concluzii

Pe baza acestui model s-a întocmit un program scris în FORTRAN IV, care a fost rulat pe un sistem de calcul IBM/360. Timp de rulare: circa 1 min./aparat.

Tabela 1

Nr. crt.	Substanța care condensează	Caracteristici constructive					Cheltuieli, lei/an	
		Nr. țevi	Nr. treceri	lungime țeavă, m.	diametrul interior	diametrul exterior	calcul obișnuit	optime
1	Parafenitidina	6	6	4	20.9	24.9	19 000	14 700
2	Butanol	5	4	4	20.9	25.0	17 100	8 000
3	Acroleina	6	6	6	20.9	24.9	34 800	19 700
4	Benzen	26	6	5	20.9	25.0	48 400	46 600
5	Metanol	9	6	5	20.8	24.9	31 800	26 100

Pentru rularea programului sînt necesare următoarele date:

— debitul gravimetric de vapori, kg/h
— durata anuală de funcționare, h/an
— debitul în țevi, (kg/h)
— căldura specifică a agentului de răcire, kcal/kg.grd.C
— conductivitatea termică a agentului de răcire, kcal/m.h.grd.C
— densitatea agentului de răcire, kg/m³
— viscozitatea agentului de răcire, kg/m.s
— conductivitatea termică a vaporilor kcal/m.h.grd.C
— viscozitatea vaporilor, kg/m.s
— densitatea vaporilor, kg/m³
— căldura latentă a vaporilor, kcal/kg
— rata de depreciere, 1/an.
— costul electricității, lei/kW.h
— randamentul pompei
— temperatura medie a agentului de răcire, °C
— temperatura vaporilor, °C
— presiunea vaporilor, atm
— diametrul exterior maxim, m
— înălțimea de pompare, m

S-au testat 28 de cazuri de condensare a unor vapori, agentul de răcire fiind în toate cazurile apa.

Tabela 1 conține rezultatele a cinci din cazurile rulate. Analiza rezultatelor obținute a arătat o diferență de 3—53% a cheltuielilor anuale față de varianta de proiectare în care nu se ține seamă de toate cheltuielile variabile (menționate în model).

ANEXA 1

Metoda Newton-Raphson de rezolvare a sistemelor de n ecuații neliniare cu n necunoscute

Fiind dat sistemul de ecuații neliniare:

$$f_i(X) = 0; \qquad i = 1,2,\ldots,n$$

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ \cdots \\ x_n \end{pmatrix} = [x_1,\ldots,x_n]$$

notăm cu: $f_{ij}(X) = \dfrac{\partial f_i(X)}{\partial x_j}$; $\quad i, j = 1,2,\ldots,n$

derivatele parțiale ale funcțiilor $f_i(X)$ în raport cu x_j; $i, j = 1,\ldots,n$.

Definim matricea $\varnothing(X) = (f_{ij}(X))$; $1 \leqslant i, j \leqslant n$.

Atunci det $(\varnothing(X))$ este jacobianul sistemului dat, evaluat pentru vectorul $X = [x_1,\ldots,x_n]$.

Fie:

$$f(X) = [f_1(X),\ldots,f_n(X)].$$

Cu aceste notații și luînd ca vector de plecare:

$$X^0 = [x_1^0,\ldots,x_n^0],$$

iterațiile succesive se obțin din:

$$X^{k+1} = X^k + \delta^k$$

unde δ^k este vectorul soluție pentru setul de ecuații liniare:

$$\varnothing(X^k)\,\delta^k = -f(X^k).$$

Dacă componentele matricei $\varnothing(X)$ sînt continue într-o vecinătate a vectorului soluție α ($f(\alpha) = 0$), dacă det $(\varnothing(\alpha)) \neq 0$ și X^0 a fost ales într-o vecinătate suficient de mică a lui α, atunci șirul de iterații succesive:

$$X^1,\ldots,X^k,\ldots$$

tinde spre soluția α a sistemului dat.

Semnificația simbolurilor folosite în articol

B — factorul pierderii de presiune;
C_E — costul electricității, lei/kg. m;
C_H — costul unității de suprafață de condensator, lei/m²;
C_p — căldura specifică, kcal/kg.°C;
c_1 — cheltuielile legate de condensarea vaporilor, lei/an;
c_2 — cheltuielile fixe pe condensator, lei/an;
c_3 — costul energiei de pompare a agentului de răcire prin țevile condensatorului, lei/an;
c_4 — cheltuielile de întreținere, lei/an;
G — costul total anual (v. ec. 1), lei/an;
D_i — diametrul interior al unei țevi, m;
D_0 — diametrul exterior al unei țevi, m;
g — accelerația gravitațională, m/h²;
k — conductivitatea termică a agentului de răcire, kcal/m.h.°C;
k_f — conductivitatea termică a vaporilor, kcal/m. h.°C;
l — grosimea peretelui țevii, m;
L — lungimea țevii, m;
N — numărul de țevi ale condensatorului;
p_c — rata de depreciere, 1/an;
p_F — factorul instalației-timpul efectiv de operare, h/an;
Q — încărcarea termică a condensatorului, kcal/an;
q — fluxul de transfer termic, kcal/h;
t_m — temperatura medie a agentului de răcire,°C;
W — debitul agentului de răcire în spațiul tubular, kg/h;
η — randamentul total al pompei, %;
λ — căldura latentă de evaporare, kcal/kg;
μ — viscozitatea agentului de răcire, kg/m. h;
ρ — densitatea agentului de răcire, kg/m³;
R_F — rezistența stratului de depuneri, m².h.°C/kcal;
μ_f — viscozitatea vaporilor, kg/m.h;
ρ_f — densitatea vaporilor, kg/m³;
α_0 — coeficient în ecuația de cost a vaporilor, lei/kcal;
α_1 — coeficient în ecuația de cost a vaporilor, lei/kcal. °C;
T — creșterea temperaturii agentului de răcire în condensator;
T_m — diferența dintre temperatura de ieșire și cea de intrare a agentului de răcire.

Bibliografie

1. Avriel, M. și Wilde, D. Ind. Eng. Chem. Process Design and Development vol. 6, nr. 2 april, 1967, p. 256.
2. Duffin, R. I. Operations Research **10**, 1962 p. 668.
3. Duffin, R. I. Peterson, E. L. și Zener, C. „Geometric Programming., Willey -New York, (1967).
4. Cerchez, M. Probleme de optimizare cu aplicații practice. Ed. Militară, București, 1970.
5. Demidovich, R. P., și Maron, I. A. Elements de calcul numerique Edition du Moscou, 1973.

MARIA STRETCU

Coroziunea aluminiului și a unora dintre aliajele sale, în azotat de amoniu

D.C. 620. 193. 669. 7.

The effects of temperature and concentration of the NH_4NO_3 solutions on aluminium and the "Dural" and "Anticorodal" alloys have been studied. It has been seen that the corrosion process accelerates with increased temperature for aluminium and Anticorodal and to a lesser extent for "Dural". As concerns the concentration effect, an acceleration was also noticed with the exception of "Anticorodal".

Aluminiul și aliajele sale sînt cunoscute ca materiale ce dovedesc o apreciabilă rezistență față de mediile ce conțin azotat de amoniu [1,3—6]. Această rezistență se datorește formării pe suprafața metalului a unor pelicule de oxid cu efect protector [7, 8], care reduc gradul de coroziune.

Aluminiul este adesea folosit în industria azotatului de amoniu pentru construirea de echipamente de amestecare și manipulare, stocare, silozuri de depozitare și rezervoare de soluții [2,7—11].

Aliajele de aluminiu sînt adesea folosite pentru construirea de echipamente de manipulare a soluțiilor concentrate de azotat de amoniu, avînd *p*H ridicat, întrucît ele nu sînt atacate de excesul de NH_3 folosit pentru neutralizarea urmelor de acid azotic [1,11].

Folosirea aluminiului și a aliajelor sale este preferabilă aceleia a oțelului carbon, întrucît acesta este puternic atacat de azotatul de amoniu.

Depinzînd de conținutul de carbon, oțelul nealiat este susceptibil la coroziune fisurată sub tensiune [2] (cu cît conținutul de carbon este mai redus, cu atît rezistența la fisurare este mai mare).

Studiul comportării aluminiului și a aliajelor sale, în scopul folosirii lor în industria azotatului de amoniu, are, deci, o deosebită importanță practică.

Prezenta lucrare își propune să stabilească dependența vitezei de coroziune a Al pur și a unor aliaje industriale de aluminiu în funcție de concentrația azotatului de amoniu, temperatura și compoziția de aliere.

Procedeul experimental

Compoziția chimică a materialelor studiate este prezentată în tabela 1.

Aceste materiale au fost prelucrate sub forma unor electrozi cilindrici, cu o suprafață medie de 5—5,5 cm.

Înaintea fiecărei măsurători, electrozii au fost polizați pe hîrtie metalografică, degresați în benzen la fierbere și decapați chimic, după cum urmează: Al în 0,1 mol NaOH la 25°C timp de 2 min, iar aliajele de aluminiu într-un amestec compus din 75 ml H_3PO_4, 20ml H_2SO_4, 5ml NHO_3 la 80°C, timp de 1 min.

Măsurătorile experimentale s-au efectuat în soluții aerate de 1, 2, 3, 4 și 5 M NH_4NO_3, preparate din reactivi chimic puri și apă bidistilată. Ele au fost termostatate la 25, 35 și 45°C, cu o precizie de $\pm$ 1°C.

Experimentările s-au efectuat electrochimic, prin folosirea tehnicii intensiostatice, folosindu-se montajul din figura 1.

Celula electrochimică de polarizare, prezentată în figura 2, a fost prevăzută cu un electrod auxiliar de platină, un capilar Luggin conectat la electrodul saturat de calomel, folosit ca electrod de referință, și cu electrodul de lucru. De la sursa de tensiune *V*,

Tabela 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A MATERIALELOR STUDIATE

Denumirea	Elemente de aliere					
	Al	Cu	Si	Mg	Mn	Impurit. max.
Aluminiu pur	99,5%	—	—	—	—	0,5%
Anticorodal	96,5—97,8	—	0,5—1,5%	0,5—1%	0,2—1%	1%
Dural	91,9—94,2%	3,8—4,9	—	1,2—1,8%	0,3—0,9	0,5

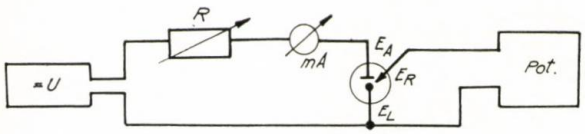


Fig. 1. Montaj intensiostatic:
U — sursă de tensiune continuă; *Pot* — potențiometru *Q.T.K.*; E_A. E_L, E_R — electrozii celulei de polarizare electrochimică.

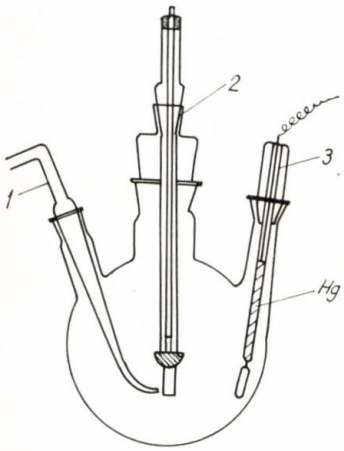


Fig. 2. Celula de lucru:
1 — electrod de referință; *2* — electrod de lucru; *3* — electrod auxiliar.

legată în serie cu rezistențe variabile R, s-au aplicat trepte de curent la intervale de 5 min, urmărindu-se variația potențialului, la un voltmetru electronic.

Rezultate experimentale

Curentul de coroziune s-a determinat din curbele potențial — log i. Valorile curentului de coroziune au folosit la calcularea vitezei de coroziune, în conformitate cu legea lui Faraday:

$$V_{g/m^2\,h} = 0{,}33\,\frac{I(A)}{S_{(m^2)}}$$

Trebuie precizat că și în cazul aliajelor de aluminiu s-a folosit aceeași constantă ca și pentru Al pur. Pentru aluminiu pur, curbele de polarizare anodică și catodică în soluții 1 M, la cele trei temperaturi, au forma din figura 3.

Curbele s-au trasat și pentru celelalte molarități, și din ele s-au scos curenții de coroziune prin metoda semitangentelor. Vitezele de coroziune calculate în g/m²h sînt prezentate în tabela 2.

În figura 4 sînt arătate curbele anodice și catodice în soluții de NH_4NO_3 1 M, la cele trei temperaturi, pentru aliajul „Anticorodal".

Tabela 3 centralizează vitezele de coroziune pentru aliajul respectiv, la toate concentrațiile și temperaturile studiate.

Tabela 2

VITEZA DE COROZIUNE, g/m²h
AL Al PUR ÎN SOLUȚII DE NH_4NO_3

Temperatură, °C	Molaritate				
	1 M	2 M	3 M	4 M	5 M
25	0,0036	0,029	0,040	0,044	0,046
35	0,019	0,033	0,041	0,047	0,051
45	0,036	0,04	0,042	0,048	0,061

Tabela 3

VITEZA DE COROZIUNE, g/m²h, PENTRU "ANTICORODAL" ÎN SOLUȚIE DE NH_4NO_3

Temperatură, °C	Molaritate				
	1 M	2 M	3 M	4 M	5 M
25	0,0020	0,0020	0,00199	0,00195	0,00195
35	0,0058	0,006	0,006	0,006	0,006
45	0,0014	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012

Tabela 4

VITEZA DE COROZIUNE, g/m²h, A "DURAL" ÎN SOLUȚIE DE NH_4NO_3

Temperatură, °C	Molaritate				
	1M	2M	3M	4M	5M
25	0,0014	0,0022	0,0024	0,0028	0,0031
35	0,0019	0,0024	0,0033	0,0038	0,0048
45	0,0025	0,0027	0,0042	0,0045	0,0060

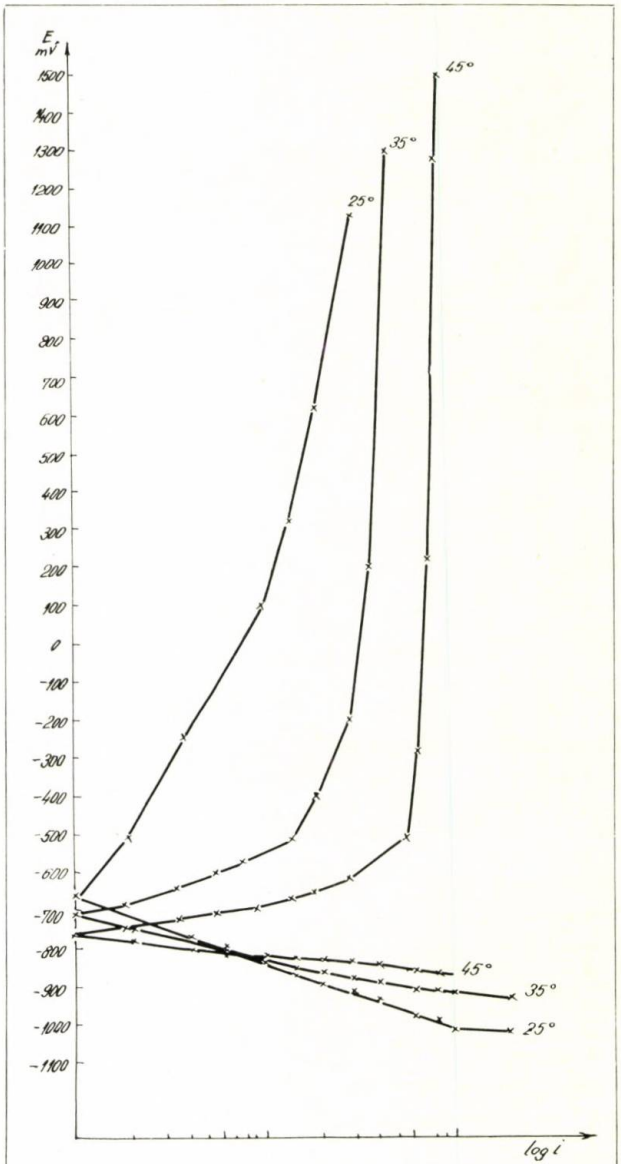


Fig. 3. Curbe de polarizare anodică și catodică a Al în NH_4NO_3 1 M, la temperaturile de 25, 35, și 45°C.

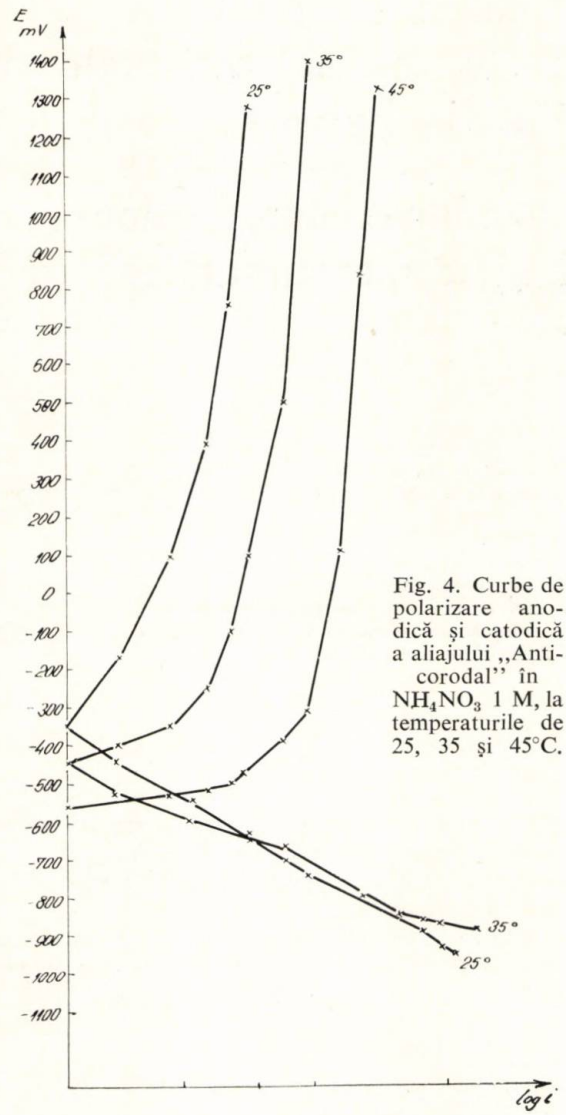


Fig. 4. Curbe de polarizare anodică şi catodică a aliajului „Anticorodal" în NH_4NO_3 1 M, la temperaturile de 25, 35 şi 45°C.

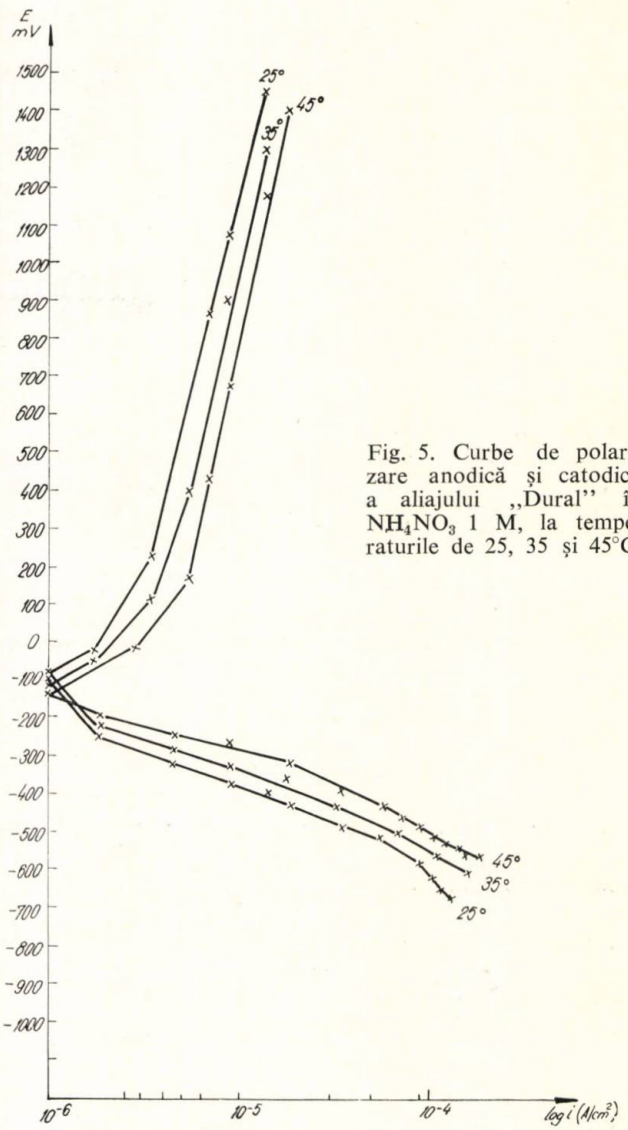


Fig. 5. Curbe de polarizare anodică şi catodică a aliajului „Dural" în NH_4NO_3 1 M, la temperaturile de 25, 35 şi 45°C.

Curbele de polarizare intensiostatică ale „Duralului" sînt prezentate în figura 5. Vitezele de coroziune calculate din curbele de polarizare sînt centralizate în tabela 4.

Interpretarea rezultatelor

Rezultatele experimentale arată că procesul de coroziune a aluminiului şi a aliajelor sale în toate soluţiile de NH_4NO_3 este controlat exclusiv de procesul anodic. De asemenea, în soluţii de azotat de amoniu, curbele sînt tipice pentru suprafeţe pasivate, deoarece curentul pe un domeniu întins de potenţial anodic are o valoare constantă, care reprezintă viteza de dizolvare a filmului pasiv. Această viteză de dizolvare a filmului creşte cu temperatura.

Din tabelele 2, 3 şi 4 se observă o creştere accentuată a vitezei de dizolvare cu temperatura pentru aluminiu pur şi „Anticorodal" şi mai mică, pentru „Dural".

De asemenea, vitezele de dizolvare variază şi în funcţie de concentraţia de azotat de amoniu, şi anume, cresc cu concentraţia, în afară de „Anticorodal", unde variaţia este nulă.

Comparînd datele din tabelele 2, 3 şi 4, se observă că vitezele de dizolvare depind şi de natura aliajului, astfel: aluminiul metalic are o viteză de dizolvare mai mare decît aliajele sale, iar „Duralul" îşi păstrează rezistenţa chiar cu creşterea concentraţiei şi temperaturii soluţiei.

În consecinţă, se observă că gradul de rezistenţă la coroziune creşte în ordinea: aluminiu, „Anticorodal", „Dural".

Bibliografie

1. Colombier, L. Corr. Anticorr., **9**, 1969, p. 87.
2. Que, La şi Copson, H „Corrosion Resistance of Metals and Alloy,s" Reinhold, p. 203.
3. Parkins, R. H., J. Iron Steel Inst., **172**, 1952, p. 149.
4. Smialovscki, M. „First International Congress on Metalic Corrosion", London, Thornton Butler vort, Ltd. 1962, p. 296.
5. Philips, C. Corrosion, **13**, 37 t 1957.
6. Khairy, E. M., Hussein, M. K. Corrosion, **15**, 69 t 1959.
7. Uhlig, H. H. „The Corrosion Handbook", John Wiley Ltd, 1948, p. 46.
8. Cook, E. H., Horst R., Binger, W. W. Corrosion, **17**, 25 t, 1961.
9. Dalrymple, R. S. Materials Protection, **1**, 1962, p. 36.
10. Hugh, P., Godard, W. B. „The Corrosion of Light Metals", John Wiley, New York, 1967, p. 15.
11. Russell, E. Gackemboch „Materials Selection for Process Plants", Reinhold, New York, 1960 p. 105.
12. Tegart, W. J. Meg. The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals, Pergamon Press, Ltd, 1959, p. 99.

VICTOR I. POP
ȘERBAN I. IONESCU-HOMORICEANU

Determinarea tratabilității biologice a apelor reziduale din rafinăriile de petrol

IV. Degradarea compușilor fenolici și a mercaptanilor*

D.C. 628.35: 665.6

The composition of residual waters in refineries is firstly dependent on the technological processes and the quality of raw material. From the processes in fueltype refineries there result lyes with a very high concentration of phenols, hydrogen sulphide and mercaptanes.
Though most of these polluents are removed by physical way (stripping) or chemical way (coagulation), they remain at a still too high level for being thrown into rivers. By using an activated sludge accomodated with these compounds as well as a two-gradient purification method, the concentration of phenols and mercaptanes can be reduced to an admissible value for preventing ecological accidents in the receiver. The biological system behaves normally although the concentration of phenols and mercaptanes in the feeding was rather high.

Principalii impurificatori ai apelor reziduale din rafinării sînt hidrocarburile, compușii fenolici și compușii cu sulf. În timp ce, cea mai mare parte din hidrocarburi este îndepărtată în cursul tratării mecanice și fizice, compușii fenolici și compușii cu sulf, (sulfuri, mercaptani) pun probleme dificile pentru procesul de epurare a apelor reziduale. Fenolii sînt oxidați biologic, dar conferă apelor un miros și un gust neplăcut, chiar în concentrații foarte scăzute (p.p.b.), după clorinarea apelor în vederea potabilizării.

Principalele surse de ape cu fenoli și compuși cu sulf sînt leșiile uzate, apele de spălare, condensatele tehnologice, scurgerile dela rezervoarele de țiței.

Reducerea gradului de impurificare a efluentului total al unei rafinării se poate realiza prin separarea surselor foarte poluate și tratarea lor individuală.

Chiar după o tratare preliminară a surselor individuale, efluentul total al rafinăriei conține încă cantități apreciabile de compuși fenolici și compuși sulfuroși. McKinney [1. p. 371], sistematizînd datele de operare a trei instalații de epurare biologică, a găsit concentrația fenolilor de 11—85 mg/l; Borraugh [1, p. 365] dă pentru 16 rafinării din S.U.A. și Canada ca valoare medie 135 mg/l pentru fenoli și 42 mg/l pentru sulfuri; pentru o rafinărie din R.F.G. s-a găsit valoarea de 50—150 mg/l fenoli [2], iar pentru rafinăriile din România, o valoare medie de 1—5 mg/l fenoli și 20—60 mg/l compuși cu sulf [3].

Cu prilejul cercetărilor pentru stabilirea unui procedeu de tratare preliminară a leșiilor crezilice și sulfhidrice, autorii au găsit în efluentul total al unei rafinării o concentrație de 130—270 mg/l fenoli, 25—50 mg/l H_2S și 10—35 mg/l mercaptani. Prin coagulare, concentrația acestor impurificatori a scăzut pînă la 30—50 mg/l fenoli, 2—5 mg/l H_2S și 5—25 mg/l mercaptani.

Datorită concentrației ridicate a acestor compuși în apa de tratat cu nămol activat, a apărut problema influenței lor asupra epurării biologice.

Modul de lucru

Experimentările de tratare biologică au fost efectuate într-o instalație de laborator cu o singură treaptă, cu funcționare continuă [4]. Timpul de reținere în aerator a fost de 10, 8, 6 și 4 ore.

Pentru a verifica eficiența unui sistem cu două trepte, apa colectată după o aerare de 8 ore a fost tratată într-o a doua etapă, cu timp de aerare tot de 8 ore.

Nămolul activat utilizat, provenit dintr-un nămol menajer, a fost acomodat progresiv la apele de testat.

Apa de alimentare a fost obținută prin coagularea apelor reziduale epurate mecanic în separatoare gravitaționale, corectîndu-se apoi *p*H-ul la $8 \pm 0{,}5$ și adăugînd săruri de azot și de fosfor pentru o concentrație de 10 mg/l și, respectiv, 2 mg/l.

În cursul experimentărilor s-au analizat apa de alimentare și efluentul tratat, pentru conținutul în extractibile totale, acizi naftenici, CCO, CBO_5, fenoli și mercaptani, conform metodelor-standard [5].

Sistemul biologic a fost controlat periodic prin analize de concentrație de nămol și indice Mohlman și prin observații microscopice.

Discutarea rezultatelor

Parametrii și performanțele operației de epurare, atît pentru perioada de acomodare a nămolului,

* Nota III a apărut în Revista de petrol și gaze, 25, nr. 3, p. 144.

Tabela 1

DATE GENERALE ASUPRA ACOMODĂRII NĂMOLULUI MENAJER LA APELE REZIDUALE PETROLIERE ŞI ASUPRA EPURĂRII ACESTOR APE, LA DIFERIŢI TIMPI DE AERARE

CONDIŢII DE LUCRU					
Timp de aerare, ore	10	10	8	6	4
Debit de aer, Nl/h	7	7	7	7	7
Debit de apă, l/h	0,15	0,15	0,19	0,25	0,38
Oxigen dizolvat în vasul de aerare, mg O_2/l	6,8	6,3	5,9	5,4	4,8
Concentraţie de nămol în vasul de aerare, mg/l	710÷930	1088	1550	1680	1800
Indice de nămol, ml/g la 30'	30÷35	36	41	43	48
COMPOZIŢIA APEI DE TRATAT					
Extractibile totale în eter de petrol, mg/l	10÷40,2	50	50	50	50
Acizi naftenici (din extractibile totale), mg/l	7,5÷31,6	40	40,5	41,5	41
Fenoli, mg/l	2,9÷4,5	3,5	3,5	3,3	3,8
Mercaptani, mg/l	9,3÷12,6	24,3	25	25,8	24
CCO, mg/l	40÷356	526	515	513	520
CBO_5, mg O_2/l	24÷150	169	174	170	176
COMPOZIŢIA EFLUENTULUI					
Extractibile totale, mg/l	3÷9,2	1,5	2,4	5,2	9,1
Acizi naftenici, mg/l	2,1÷6,8	0,85	1,4	3,5	7,2
Fenoli, mg/l	0,13÷0,9	0,50	0,45	0,8	1,5
Mercaptani, mg/l	2,8÷5	5	4,5	6,2	8,7
CCO, mg O_2/l	19÷195	200	186	240	296
CBO_5, mg O_2/l	14÷20	20	24,6	26,8	42
Suspensii, mg/l	24÷30	21	18	22	23

cît şi pentru tratarea într-o singură treaptă, se găsesc sistematizate în tabela 1 şi figura 1.

Concentraţia de nămol activat în aerator a fost scăzută în timpul acomodării, prezentînd o creştere lentă. Aceasta se explică prin nivelul scăzut al încărcării organice al apelor.

După terminarea acomodării, creşterea nămolului decurge cu o viteză mai mare, pînă la concentraţia de echilibru de circa 2 000 mg/l (substanţă uscată), la o încărcare de 0,304 g extractibile totale/l aerator/zi.

Prin micşorarea timpului de contact, autooxidarea nămolului se reduce, de asemenea, ceea ce s-a dovedit prin creşterea indicelui Mohlman.

Din graficul din figura 1 se vede marea sensibilitate a sistemului, reflectată de salturile de concentraţie de extractibile totale remanente, după fiecare modificare a timpului de aerare.

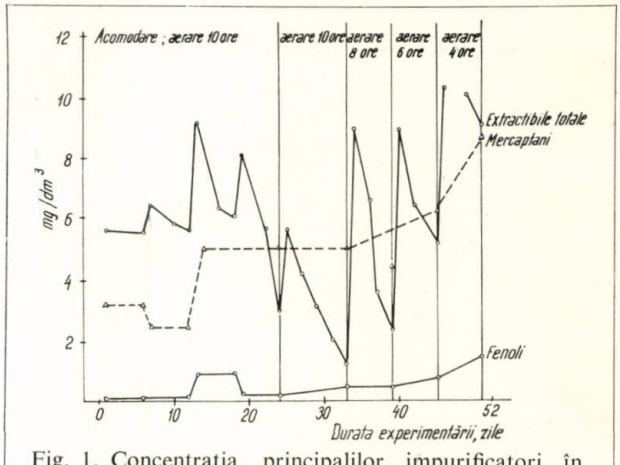


Fig. 1. Concentraţia principalilor impurificatori în efluentul tratat într-o treaptă de aerare.

Revenirea din șoc este cu atît mai dificilă, cu cît aerarea se scurtează.

Trebuie remarcat faptul că șocul se produce la oricare timp de aerare, dar randamentul de îndepărtare a extractibilelor totale nu scade sub 80%. În același timp, răspunsul la șoc este mai mic la un timp de aerare mai scurt. Această capacitate a sistemelor cu perioadă scurtă de reținere de a absorbi șocurile de alimentare dînd un efluent mai uniform, pledează pentru utilizarea unei instalații în două trepte.

Micșorarea timpului de aerare este însoțită de scăderea randamentului de epurare față de fenoli și mercaptani. Eficiența de îndepărtare a fenolilor este în medie de peste 80%, dar scade spre 60% la 4 ore de aerare, iar eficiența de îndepărtare a mercaptanilor este, în general, asemănătoare cu aceea a fenolilor.

Prin aerare în două trepte, în cazul extractibilelor totale, se obține o reducere cu încă 8%, realizîndu-se o eficiență totală de 97,6%.

În această situație, fenolii, ca și mercaptanii, se degradează în proporție de peste 90%, concentrația remanentă fiind de 0,6 mg/l pentru fenoli și 0,7—1,9 mg/l pentru mercaptani.

Un aspect important al cercetării îl constituie faptul că sistemele biologice s-au comportat normal chiar la concentrații de mercaptani în apa supusă epurării de peste 26 mg/l. În literatura de specialitate se arată că, dintre compușii cu sulf, mai ales mercaptanii au acțiune inhibantă asupra microorganismelor epuratoare și sînt mai greu oxidabile decît hidrogenul sulfurat [6].

Concluzii

Din experimentările efectuate rezultă următoarele:

— Apele reziduale de rafinărie cu concentrații ridicate de fenoli și mercaptani pot fi epurate biologic cu nămol activat.

— Acomodarea nămolului, deși rapidă și ușoară, este indispensabilă pentru realizarea unei eficiențe satisfăcătoare.

— Limitele de concentrație a diferiților compuși chimici pentru nămolul activat poate fi estimată real numai prin operarea unei instalații cu nămol activat acomodat la apele de epurat, deoarece structura populațiilor microbiene care fac epurarea este determinată de natura poluanților prezenți și de condițiile de mediu.

— Biodegradarea fenolilor și a mercaptanilor cere un timp de aerare mai lung, și astfel apare avantajos un proces de epurare în două trepte. Acest proces favorizează și obținerea unor caracteristici mai uniforme ale efluentului.

— Eficiențele obținute sînt suficiente pentru a asigura o concentrație a poluanților remanenți sub nivelul de toxicitate pentru organismele acuatice din rîul receptor.

Bibliografie

1. Davies, J. B. Petroleum Microbiology, Elsevier Publ. Co., 1967.
2. Huber, L. Münchner Beiträge zur Abwasser,Editura R. Oldenbourg, München-Wien, 1964.
3. Negulescu, M. G. s.a., Epurarea apelor uzate industriale. Ed. tehnică, București, 1968.
4. Pop, V. I. și Ionescu-Homoriceanu, S. I. Petrol și Gaze, 25, nr. 1, 1974, p. 46.
5. *** Standard Methods for examination of Water and Wastewater APHA, AWWA, WPCF, ed. 12, 1965.
6. Suaton, J. L'Eau, 53, 12, dec., 1966. p. 549, 552.

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR

SECȚIA DE CHIMIE

COMISIA DE CHIMIE ANALITICĂ

SIMPOZION

„Controlul chimico-analitic al substanțelor nocive din industrie"

Craiova

5—6 septembrie 1975

Comisia de chimie analitică a Secției de chimie a Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor organizează la Craiova între 5 și 6 septembrie 1975, simpozionul „Controlul chimico-analitic al substanțelor nocive din industrie".

Cei ce doresc să participe la lucrările simpozionului sînt rugați să trimită un rezumat de o pagină dactilografiată, pînă la 1 iulie 1975, pe adresa: Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, Calea Victoriei nr. 118, Sector I, București.

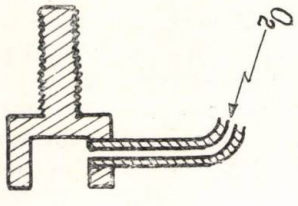


Fig. 3. Cavitate pentru injecție de oxigen.

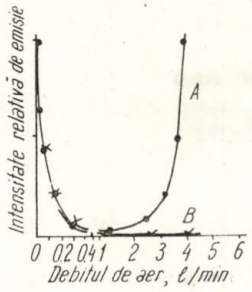


Fig. 4. Variațiile în intensitatea de emisie a S_2 la introducerea aerului în flacără:
A — MECA; *B* — procedeul clasic de pulverizare.

Utilizînd o „oxicavitate", dau emisii intense și compușii carbonului. În condiții normale, în cavitate, compușii carbonului emit numai dacă în compusul respectiv este prezent oxigenul sau un halogen.

Condițiile optime de flacără în MECA

Experimentări inițiale pentru determinarea condițiilor optime privind flacăra în MECA au fost realizate variind mai mulți parametri ce apar în această tehnică. O parte dintre aceștia erau: poziția cavității în flacără, care includea: distanța cavitate-arzător, poziția orizontală a cavității și înclinarea acesteia; condițiile de flacără, ce includeau: debitele hidrogenului, azotului și aerului, dimensiunile arzătorului etc. Cu toate acestea, nu se pot face prea multe observații cu caracter general asupra studiilor respective.

Utilizînd o cavitate normală, există anumite condiții privind flacăra, ce conduc la un optimum pentru toate emisiile, exceptînd cele provenind de la specii oxigenate (pentru care mai adecvat este lucrul cu o oxicavitate) și pe cele provenind de la compuși foarte volatili, cum ar fi cei organici ce conțin sulf [4].

Aceste condiții optime, unice în MECA, sînt în funcție de debitul celor trei gaze și de poziția cavității.

Cînd un compus cu fosfor sau cu sulf este pulverizat într-o flacără de hidrogen, emisia caracteristică pentru S_2 sau HPO apare în regiunea centrală cea mai rece a flăcării. Adăugarea de aer la flacăra respectivă sau la flacăra diluată cu azot duce la o scădere corespunzătoare a intensității de emisie a ambelor specii. Pentru S_2 aceasta este legată de descompunerea termică a S_2 sau de reacția cu oxigenul, formîndu-se specia neemițătoare SO_2. Pentru compușii cu fosfor, inițial apare o emisie a PO, ca apoi și aceasta să dispară, la introducerea mai mare de aer.

Utilizînd o flacără hidrogen-azot și tehnica MECA de introducere a probelor, adăugarea unei mici cantități de aer în flacără, duce analog la o scădere a emisiei S_2 și HPO. Adăugarea unei cantități mai mari de aer duce, totuși, la o creștere a emisiei S_2 de la 384 nm și a celei a HPO, de la 528 nm. Astfel, la maximum de intensitate de emisie se obține o valoare a acesteia de multe ori mai mare decît intensitatea obținută fără adaos de aer, fapt ilustrat în figura 4.

Condițiile optime de lucru sînt cel mai bine definite ca o funcție între procentul de oxigen prezent în gazul flăcării și debitul total de gaze. Această funcție depinde și de distanța între cavitate și arzător.

Lucrînd cu o distanță de 25 mm, valoarea optimă procent O_2/viteza totală de curgere într-un minut este de aproximativ 0,4, așa cum reiese din tabela 1.

Tabela 1

Compusul injectat în cavitate	Specia ce emite (lungimea de undă în nm)	Raport optim % O_2/viteza de curgere la 25 mm distanță arzător-cavitate
H_3PO_4	HPO (528)	0,38
$FeSO_4$	S_2 (384)	0,39
$(NH_4)_2SO_4$	S_2 (384)	0,42
$CuCl_2$	CuCl (488)	0,41
Diferiți compuși organici cu sulf	S_2 (384)	0,47

În toate aceste studii, cavitatea a fost înclinată în jos cu 7°, față de poziția orizontală, și introdusă în porțiunea centrală a flăcării. S-a găsit că aceasta este metoda cea mai avantajoasă pentru obținerea unui contact bun între gazele flăcării și proba din cavitate. Poziționarea cavității în centrul flăcării are ca scop utilizarea completă a capacității optice a spectrofotometrului ce urmează a fi utilizat.

Aceste condiții au fost cele utilizate, de obicei, în studiile MECA.

Determinarea diferiților compuși

MECA furnizează un procedeu foarte sensibil, selectiv și rapid de determinare a unei game largi de elemente, în special nemetale și metaloizi, fiind deci o tehnică complementară cu spectrofotometria de absorbție atomică, care își găsește majoritatea aplicațiilor în determinarea metalelor.

O proprietate importantă a MECA este posibilitatea de separare a emisiei provenită de la diverși compuși, prin timpul necesar apariției emisiei maxime. Deoarece compușii cu sulf sînt diverși, timpul necesar pînă la începerea emisiei S_2, de la introducerea cavității în flacără, depinde de stabilitatea termică și volatilitatea compușilor. Compușii organici cu sulf emit, de exemplu, aproape imediat după aprinderea flăcării,

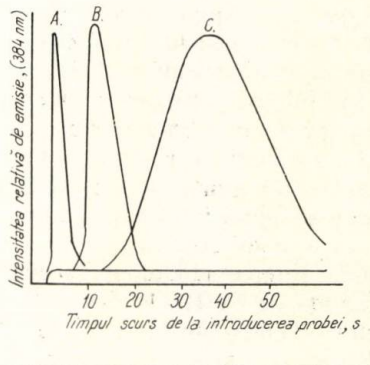


Fig. 5. Profilul pentru răspunsul în timp al emisiei la:
A — tiouree;
B — $FeSO_4$;
C — Na_2SO_4
(înălțimea vîrfurilor nu este la aceeași scală)

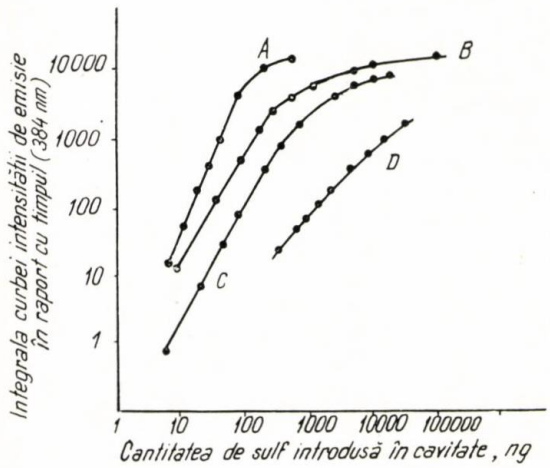


Fig. 6. Curbe de calibrare pentru:
A — tiouree; *B* — SO_2 în apă; *C*—$FeSO_4$; *D* — Na_2SO_4.

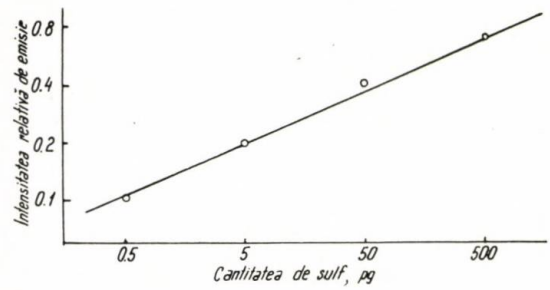


Fig. 7. Curba de calibrare la determinarea difenilsulfurii în benzen

în timp ce compușii anorganici, cum ar fi sulfatul de mangan, sulfatul de sodiu, necesită o perioadă mai lungă de menținere în flacără. Acest efect este ilustrat în figura 5 și rezultă ca urmare a timpului necesar încălzirii cavității la temperatura necesară descompunerii.

MECA este egal aplicabilă la determinarea compușilor organici și anorganici cu sulf. Cîteva grafice de calibrare tipice la acest element sînt date în figurile 6 și 7. Coeficientul de variație pentru determinarea a 30 ng de sulf ca sulfat de fier (II), prin măsurarea înălțimii picului sau a ariei vîrfului, este de 2—3%.

Sensibilitatea pentru compușii organici cu sulf este foarte ridicată. Utilizînd o cavitate răcită cu apă, sensibilitatea este și mai ridicată prin fenomenul Salet, iar apariția emisiei de la compușii volatili este suficient întîrziată pentru a permite înregistratorului să dea un răspuns precis. În aceste condiții, limita de detecție pentru sulf este < 1pg, în compuși cum ar fi difenilsulfura [10].

În sulfații anorganici, intensitatea emisiei este descrescătoare o dată cu micșorarea volatilității sării.

Introducînd o probă conținînd sulf sub forma mai multor compuși, răspunsul probei va fi format din mai multe vîrfuri, așa cum apare și în figura 8, în care se dă spectrul unei soluții de electrolit conținînd tiouree (100p.p.m.) și acid sulfuric (18%), în prezență de Cu(II), Ni(II), As(V) și substanțe tensioactive. Pentru un amestec dat și o anumită concentrație a sulfului în componente, emisia și timpul de răspuns al probei după introducerea în flacără sînt caracteristice și reproductibile. Totuși, relația dintre înălțimea fiecărui vîrf și concentrația corespunzătoare unei specii este complexă.

Un alt mod de analiză a unei probe ce conține un amestec de sulfați, de exemplu, avînd în compoziție diverși cationi necesită adăugarea unui exces de acid fosforic, care, probabil, înlocuiește sulfatul formînd cu cationii respectivi fosfații corespunzători [4]. Acest proces eliberează sulful sub formă de acid sulfuric, mult mai ușor volatil, și face ca apariția emisiei speciei S_2 să se producă la o temperatură mai joasă, așa cum se vede și din figura 9, pentru sulfatul de fier(II). Se elimină astfel orice interferență a cationilor. Emisia rezultînd datorită adaosului de fosfat ce apare la 528 nm, este separată de cea a sulfului, pe cale spectrală. Toți ionii anorganici ai sulfului ($S_2O_8^{2-}$, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, etc.) dau emisii sensibile ale S_2, prin tehnica MECA, avînd timp de începere a emisiei caracteristic (emisie de răspuns caracteristică) [11].

Unele halogenuri pot fi determinate prin MECA măsurînd emisia halogenurii de indiu (I), în cavitate. Pentru aceasta, la soluția de analizat se adaugă azotat de indiu(III), sau se utilizează o cavitate specială, placată cu indiu [5]. Se obțin astfel curbe de calibrare liniare pentru clorură (între 0,5—70p.p.m. măsurate la 36 nm) și pentru bromură (între 0,5—8p.p.m. măsurate la 375 nm) și curbe neliniare pentru iodură (între 30—100 p.p.m., măsurate la 410 nm), măsurîndu-se înălțimea maximelor vîrfurilor, așa cum se vede în figura 10. Cel de-al doilea vîrf ce apare în

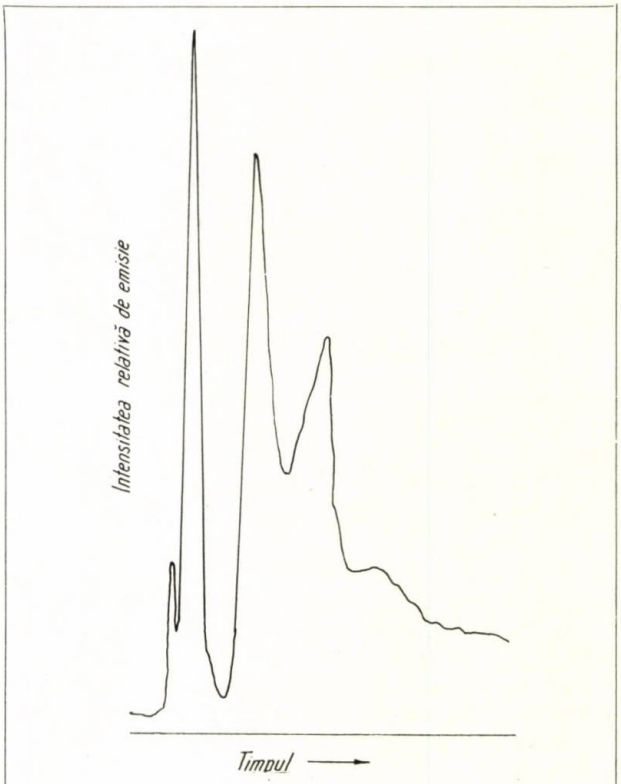


Fig. 8. Profilul pentru răspunsul în timp al emisiei unui amestec de H_2SO_4 (180g/l), Cu^{2+} (40 g/l), Ni^{2+} (24g/l), tiouree (100 p.p.m.) și agenți tensioactivi.

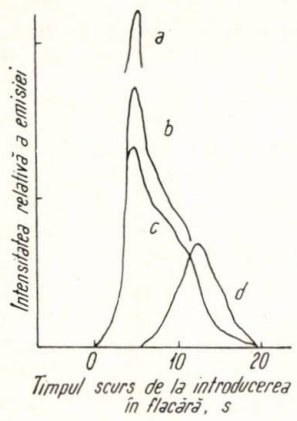


Fig. 9. Efectul acidului fosforic asupra emisiei $FeSO_4$ în prezența H_3PO_4 de concentrații: *a* — 0,07M; *b* — 0,04M; *c* — 0,03M; *d* — 0,08M

spectre este determinat numai de emisia indiului. În sistemul clasic de analiză în flacără, emisia indiului ridică multe probleme, în timp ce în MECA dependența de timp a emisiei separă răspunsul indiului de cel al halogenurii de indiu.

Analog cu determinarea halogenurilor, se poate face și determinarea altor anioni ai clorului, cum ar fi percloratul [12] probabil redus la ioni clorură în timpul determinării. De asemenea, compușii organici halogenați dau emisii corespunzătoare halogenurii de indiu (I), utilizînd cavități placate cu indiu. Sensibilitatea pentru diverse pesticide cu clor este similară celei pentru ionul de clorură [12].

Complexitatea determinată de amestecurile de compuși restrînge posibilitățile de analiză. Cu excepția cazului analizei compușilor cu sulf și a altor cîteva cazuri, se poate analiza numai un singur tip de compus emițător (pentru o anumită zonă spectrală), care în plus se găsește într-o matrice care nu interferă, în particular, substanțe ce conțin în exces ioni ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. Aceștia reduc însă mult sensibilitatea analizei.

În acest scop se indică o preseparare a compușilor de analizat, aceasta fiind deosebit de utilă și ușor de aplicat în MECA.

Procedee de preseparare

a. *Sisteme de volatilizare*

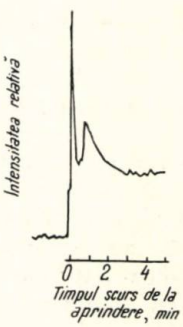
În locul injectării directe a probei în cavitate, proba se poate introduce prin fundul cavității, sub formă de gaz. Gazul poate fi produs prin injectarea și vaporizarea probei într-un dispozitiv ca cel utilizat la un gaz cromatograf (fig. 11), prin luarea probei chiar din gazul efluent de la un cromatograf de gaze sau printr-o reacție chimică formatoare de produși volatili.

Ultimul tip de formare a probelor gazoase s-a dovedit a fi de mare utilitate, conducînd la obținerea unei mari selectivități. Astfel, injectarea directă a unei soluții de borat în cavitate, fără preseparare, este însoțită de interferențe. Transformarea boratului în metilborat volatil, prin reacția cu metanol în acid sulfuric concentrat într-un dispozitiv de barbotare (fig. 12), elimină toate interferențele.

Metilboratul este antrenat în cavitate de un curent de azot, măsurîndu-se apoi emisia verde a oxidului de bor, ceea ce permite determinarea a 2—30 μg de bor în 1—5 ml probă [13].

Borul, arsenul și siliciul pot fi toate transformate în fluorurile lor volatile și transportate în cavitate printr-un curent de oxigen. Desigur, în instalațiile necesare în acest scop nu se poate utiliza sticla. Lucrîndu-se, însă, cu vase de teflon s-au obținut rezultate excelente. Acest tip de reacții au putut fi utilizate și pentru determinarea unor cantități de cîteva μg fluorură. După transformarea în fluorură de siliciu sau arsen, care sînt volatile, proba este antrenată cu un gaz în cavitate, conținutul în fluor fiind determinat pe baza emisiei oxizilor de arsen sau siliciu. Transformarea în hidruri (H_3Sb, H_3As etc.) este, de asemenea un procedeu convenabil de a introduce un element emițător în cavitate. Arsenul sau stibiul se transformă în hidruri prin injectarea a 1 ml probă peste borohidrură de sodiu solidă. Cînd reacția este completă, gazele sînt antrenate cu un curent de azot în cavitate. Măsurarea emisiei se face la 400 nm pentru As și la 355 nm pentru Sb. Se pot determina astfel 0,5—5 μg As și aproximativ de două ori mai mult Sb. Utilizînd în locul azotului, ca gaz de antrenare, heliul, sensibilitatea se dublează. Formarea hidrurilor este inhibată de ionii de argint și de cupru care perturbă determinarea [14].

Fig. 10. Răspunsul în timp al emisiei clorurii de indiu la 360 nm.



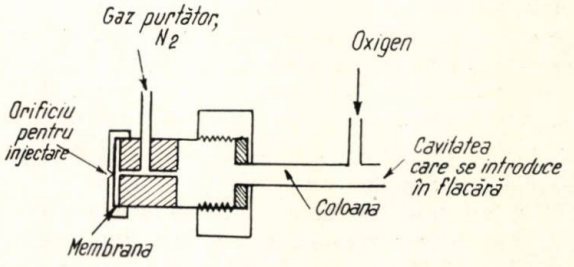


Fig. 11. Sistemul de injectare prin fundul cavității în MECA.

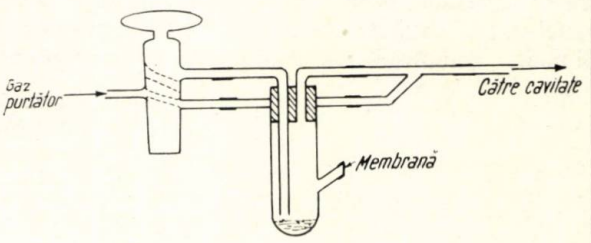


Fig. 12. Dispozitivul de volatilizare și antrenare a substanțelor volatile pentru injectare în cavitate.

b. *Sisteme de precipitare*

Determinarea seleniului şi a halogenurilor pot constitui două exemple de sisteme de precipitare utilizate ca tehnici de preseparare. În acest fel, cel puţin 50 ng seleniu se pot determina pe baza măsurării emisiei de la 411 nm. Toate substanţele ce interferă (mari cantităţi de As, Sb, S şi mulţi ioni metalici) se pot elimina reducînd seleniul la element. Seleniul roşu se filtrează într-un microfiltru de fibre de sticlă şi apoi este plasat cu totul în cavitate, unde emisia este stimulată fără interferenţa fibrelor de sticlă. Un astfel de procedeu poate fi aplicat la analiza seleniului în acid sulfuric, permiţînd determinarea după dizolvarea probelor în acid[6]. În cazul existenţei seleniului sub forma unui compus organic, acesta poate fi analizat direct. În cazul în care este prezent un compus organic al seleniului, dar se cere conţinutul total în seleniu, proba se poate arde în oxigen, într-un vas, iar seleniul poate fi determinat în soluţia obţinută [6].

Utilizînd o cavitate placată cu indiu pentru determinarea halogenurilor, apar interferenţe puternice determinate de cationi, şi, în special, de cationii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, precum şi de ionul fosfat care reacţionează competitiv cu indiul.

Pentru evitarea acestor interferenţe se poate utiliza următorul procedeu: halogenura se precipită sub formă de halogenură de argint. Precipitatul este colectat pe un filtru, spălat şi apoi tratat cu soluţie de amoniac, care dizolă clorura şi bromura lăsînd iodura pe filtru. Prezenţa amoniacului sau a argintului nu perturbă determinarea clorurii sau a bromurii prin MECA, procedeul fiind astfel apt pentru a fi utilizat în această tehnică. Mai puţin de 7 ng clorură au putut fi astfel determinate [12].

O mare varietate de metode indirecte sînt, de asemenea aplicabile în MECA. Astfel, diferite sulfuri metalice dau emisii sensibile corespunzătoare S_2, putînd fi utilizate la determinarea ionilor metalici după precipitarea ca sulfuri [15].

Analog, emisia carbonului obţinută din diverşi precipitanţi organici poate fi utilizată pentru determinarea metalelor şi nemetalelor [16].

c. *Extracţia cu solvenţi*

Luînd probele metalice sub forma unor chelaţi volatili (cum ar fi acetilacetonaţii), se obţin prin MECA spectrele de emisie atît pentru metal, cît şi pentru diverse fragmente ale ligandului organic. Sensibilitatea acestui procedeu pentru cupru luat sub forma chelatului cu bis(acetilpivaloilmetan) etilendiamină este de 1 ng [8]. Acest ligand dă extracţii specifice pentru cupru, din soluţii apoase, astfel că pot fi evitate interferenţele cu alte metale [17]. Similar, compusul paladiului cu bis(monotiotrifluoracetilacetona) dă o reacţie caracteristică S_2, care permite determinarea indirectă a cîtorva ng de paladiu. Prin introducerea de oxigen în cavitate, poate fi măsurată chiar direct emisia paladiului, distrugîndu-se emisia S_2 [8].

Chelaţii volatili pot fi, de asemenea utilizaţi, prin intermediul unui procedeu de antrenare, obţinîndu-se sensibilităţi mari. Diferenţele între temperaturile de volatilizare pot fi utilizate şi la separarea diferiţilor chelaţi metalici, astfel încît să fie posibilă o analiză multielement.

Borul poate fi, de asemenea determinat după extracţia cu solvenţi (în metilizobutilcetonă) a chelatului cu 2-etilhexan-1,3-diol. Această extracţie este specifică pentru bor, care poate fi astfel determinat cu o sensibilitate de aproximativ 2 ng în cîţiva µl de extract [13].

Concluzii

MECA este o metodă de analiză sensibilă, foarte selectivă, rapidă şi relativ simplă. Ea este aplicabilă la multe elemente, în special nemetale şi metaloizi, şi la o largă varietate de tipuri de probe, solide, lichide sau gazoase. Are diverse avantaje faţă de alte tehnici de fiacără, utilizînd fenomenul Salet pentru mărirea sensibilităţii şi dependenţa în timp a apariţiei emisiei, de natura probei, pentru mărirea selectivităţii.

MECA permite analiza directă a probelor, precum şi după o prelucrare a acestora fie în interiorul cavităţii, fie în afara ei. De asemenea poate servi ca detector în cromatografia de gaze sau lichide. Tehnica este numai la începutul dezvoltării ei, evoluţia ulterioară putînd aduce o mărire a sensibilităţii, a selectivităţii şi a aplicabilităţii ei.

Bibliografie

1. Belcher, R., Bogdanski, S. L., şi Townshend, A., Analyt. Chim. Acta, **67**, 1973, p. 1.
2. Salet, G., Bull. Soc. Chim. France, **13**, 1870, p. 289; 1871, p. 195; Comptes Rendus, 73, 1971, p. 559.
3. Rix, I., M., Sc. Thesis, Birmingham University, 1974.
4. Bogdanski, S. L., Ph. D. Thesis, Birmingham University 1973.
5. Belcher, R., Bogdanski, S. L., Kassir, Z. M. şi Stiles D. A., Proc. Soc. Analyt. Chem., **11**, 1974, p. 141.
6. Belcher, R., Kouimtzis, T. şi Townshend, A., Analyt. Chim. Acta. **68**, 1974, p. 297.
7. Belcher, R., Bogsanski, S. L., Ghonaim, S. A. şi Townshend, A., Nature, 248, 1974, p. 326.
8. Ghonaim, S. A., Proc. Soc. Analyt. Chem., **11**, 1974, p. 167; PhD-Thesis, Birmingham University, 1974.
9. Belcher, R., Bogdanski, S. L., Ghonaim, S. A. şi Townshend, A., Analyt. Lett., 7, 1974, p. 133.
10. Akpofure, A. K., rezultate nepublicate
11. Knowles, D., rezultate nepublicate
12. Stiles, D. A., rezultate nepublicate
13. Belcher, R., Ghonaim, S. A., si Townshend, A., Analyt. Chim. Acta, **71**, 1974, p. 225.
14. Belcher, R., Boganski, S. L., Ghonaim, S. A. şi Townshend, Analyt. Chim. Acta, in curs de publicare, 1974.
15. Mackie, A., rezultate nepublicate
16. Bogdanski, S. L., rezultate nepublicate
17. Belcher, R., Khalique, A. şi Stephen, W. I., Analyt. Chim. Acta, (sub tipar).

▲ ▲ ▲

IONEL JIANU

Determinarea cantitativă în vizibil a carboximetilcelulozei în detergenții Tim și Perlan

D.C 661.185:543.42.062

The paper presents a quantitative method for the determination of carboxymethylcellulose in the anionic detergents of the Perlan type and anionactive-non-ionic of the TIM type in the visible field (500—700 mμ) based on the acid hydrolysis of CMC and the condensation of the resulting product with diphenylamine.

Dintre adaosurile coloidale (circa 3%) folosite în compoziția detergenților, în scopul reducerii tendinței de redepunere a murdăriei pe fibră sau al sporirii puterii de deflocurare, carboximetilceluloza (CMC) este de cea mai mare importanță [1].

Din punct de vedere chimic, produsul este un amestec de macromolecule glicolcelulozice, cu diferite grade de polimerizare (100—600) și diferite grade de substituție (0,3—1,5%), care în contact cu apa formează soluții cu proprietăți coloidale.

Principiul metodei

Metoda se bazează pe colorimetrarea compușilor de culoare obținuți prin condensarea difenilaminei cu 5-hidroximetilfurfurolul rezultat la hidroliza acidă a derivaților celulozici, în domeniul 490—680 nm.

P e c h m a n n și I l k [2, 3] descriu încă din anul 1885 reacția fructozei cu difenilamina în mediul clorhidric concentrat, cu formarea unei combinații albastre. Ulterior, reacția a fost generalizată în cazul pentozelor, hexozelor, di-, oligo- și al polizaharidelor [4—10], a acizilor uronici [11], a acizilor nucleici [12, 13] etc.

În general, pentru hidroliză se recomandă acizi minerali puternici (clorhidric, sulfuric sau percloric 70%).

Pentru faza de condensare se poate folosi un reactiv difenilamină 0,2—10% în: etanol — acid sulfuric, etanol — acid clorhidric, acid acetic — acid clorhidric, acid acetic—acid sulfuric sau etanol—acid acetic — acid sulfuric etc., iar drept mediu organic poate fi utilizat și *n*-butanolul, alcoolul *n*-amilic, alcoolul izoamilic sau chiar cloroformul.

Dozarea spectrofotometrică cantitativă a CMC a preocupat o serie de cercetători [14—18]. În toate cazurile, s-a recurs la hidroliza acidă a produsului, urmată de condensarea fie cu antronă [14], cînd se obține un derivat dibenzantronic cu absorbția la 620—630 nm, fie cu 2,7-dihidroxinaftalină [15, 18], cînd se obține un derivat al 2,7,2′,7′-tetrahidroxidinaftil-(1)-metanului cu absorbția în domeniul 530—550 nm, fie cu fenol [16], cînd se obține un produs de condensare ce absoarbe la 490 nm.

În această lucrare s-a urmărit determinarea cantitativă a CMC în detergenții Perlan alb, Perlan albastru și TIM de natură anionică și neionogenă, astfel încît să se evite hidroliza incompletă a derivatului celulozic fără, însă, a depăși faza (I) (fig. 1).

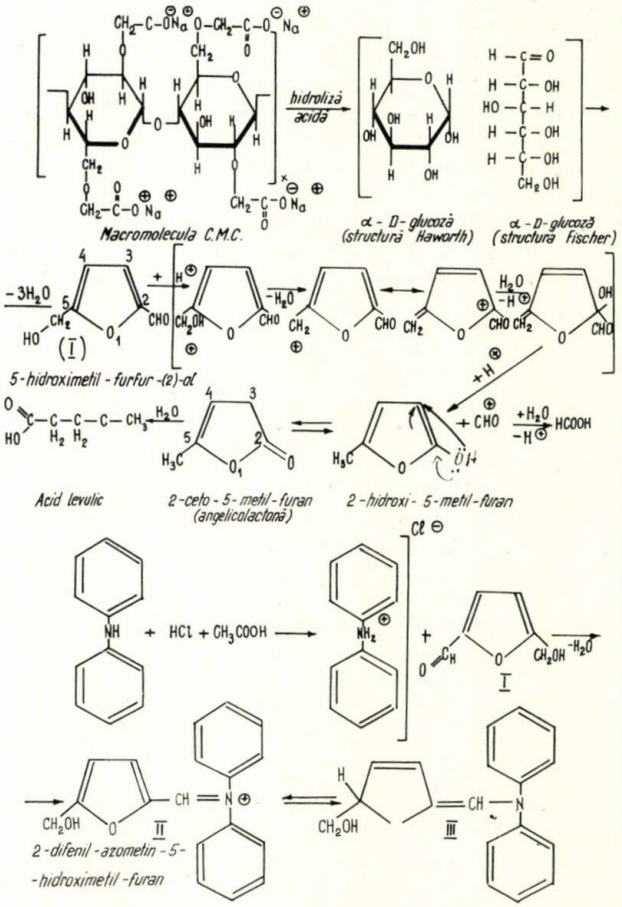


Fig. 1. Reacții posibile în timpul determinărilor.

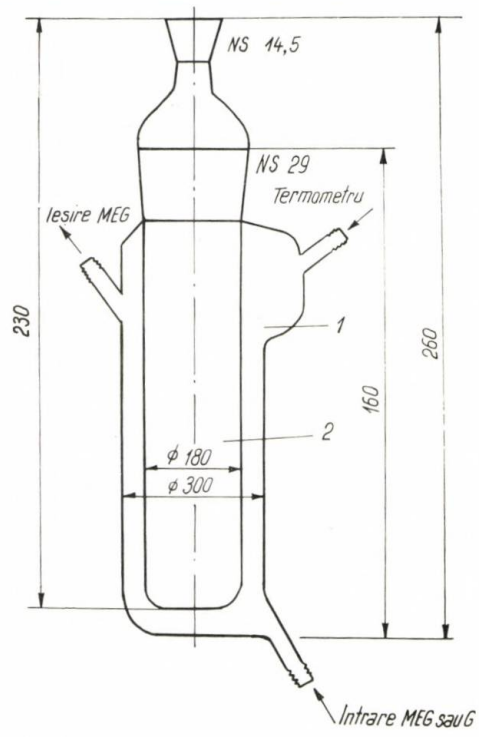


Fig. 2. Instalația de hidroliză și condensare:
1 — mantaua de recirculare pentru MEG sau G; *2* — tubul de testare.

Aparatura folosită, condiții de lucru

Spectrofotometrul SP 700 A pentru ultraviolet și vizibil, firma Pye Unicam, ANGLIA, cuve de cuarț $d = 10$ mm, domeniul de înregistrare 400—700 nm, domeniul 0—110% T, viteza de explorare 3 (90 nm/min), viteza diagramei 90 inch/h, fotomultiplicator, program de energie automat, coeficient amortizare 2.

Ultratermostat U_3 cu posibilitate de recirculare a glicerinei (G) sau monoetilglicolului (MEG), reglat la 108 ± 0,02°C, firma VEB Prüfgeräte Werk Medingen Dresda-R.D.G.

Agitator electric LR 40 VEB Prüfgeräte Werk Medingen Dresda, R.D.G.

Instalația de hidroliză și condensare (fig. 2).

Reactivii folosiți

— Carboximetilceluloză-standard (soluție 0,4%).
— Difenilamină p.a. „Chinoin" — R. P. Ungară.
— Acid clorhidric p.a. (densitate 1,16—1,2 g/cm³).
— Acid acetic glacial „Reactivul"-București.

Trasarea curbei de calibrare

Soluția de CMC standard se prepară astfel:

Într-un pahar Berzelius de 400 cm³ se introduc 180—200 cm³ apă distilată. Se încălzește la circa 80°C, și sub agitare continuă și eficace se introduc treptat 4 g CMC, cîntărite cu o precizie de 0,0002 g. Se continuă încălzirea și agitarea încă 20 min la aceeași temperatură, apoi soluția coloidală se lasă în repaos timp de 2 ore, după care se agită din nou circa 20 min, fără încălzire și se transvazează cantitativ într-un balon cotat de 1000 cm³, aducîndu-se la semn.

Din această soluție se pot obține diluții în domeniul 10—100 γ/cm³, cu care se procedează identic ca la modul de lucru.

Reprezentînd grafic absorbanța în funcție de concentrație, se obține experimental domeniul de liniaritate al legii Lambert — Beer (0—5 γ/cm³) (fig. 3).

Modul de lucru

Se cîntăresc circa 0,5 g detergent cu o precizie de 0,0002 g într-un pahar Berzelius de 50 cm³, se dizolvă în apă distilată și se transvazează cantitativ într-un balon cotat de 250 cm³; 3 cm³ din această soluție se pipetează împreună cu 6 cm³ reactiv difenilamină în tubul de testare. Se reglează apoi în mantaua de termostatare, pentru o durată de 30 min, temperatura mediului de recirculare de 108°C ± 0,02°C. Se răcește apoi brusc tubul de testare, iar soluției i se măsoară absorbanța la 580 și 640 nm.

Paralel se realizează o probă-martor folosind, în locul soluției-standard de CMC, apa distilată. Transmisia probei-martor nu trebuie să fie mai mică de 90%. În caz contrar, reactivul difenilamină este necorespunzător.

Conținutul în CMC al probei de analizat va fi dat de relația:

$$\% \text{ CMC în detergent} = \frac{A \cdot 1000}{A^{1\,\%}_{1\,cm} \cdot a \cdot d}$$

unde:

A este absorbanța probei de analizat;
$A^{1\,\%}_{1\,cm}$ — coeficientul de absorbanță molară exprimat, (g/l · cm);
a — cantitatea de detergent luată în analiză, g/l;
d — grosimea cuvei de înregistrare, cm.

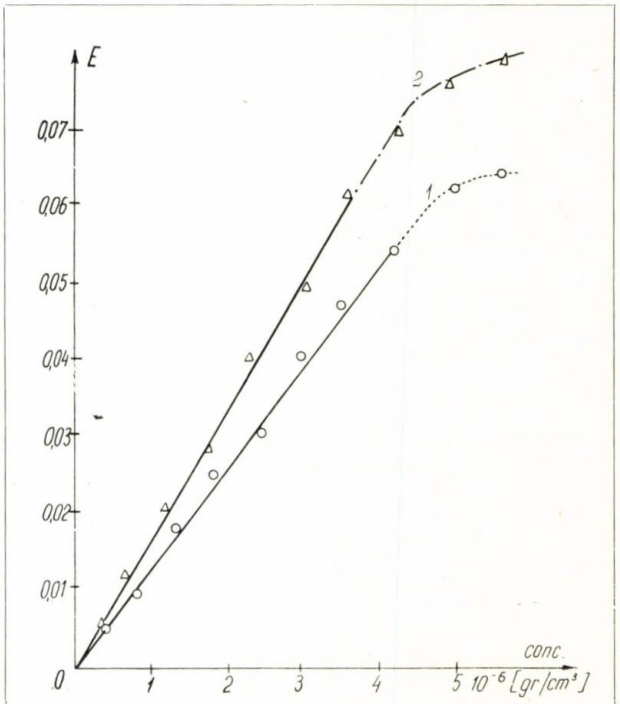


Fig. 3. Curba de calibrare a carboximetilcelulozei:
1 — pentru maximul M_1; *2* — pentru maximul M_2.

Tabela 1

REZULTATELE DETERMINĂRILOR CANTITATIVE ALE CARBOXIMETILCELULOZEI ÎN DETERGENȚII TIM, PERLAN ALB ȘI PERLAN ALBASTRU

Nr. crt.	Produsul de analizat	CMC determinat, %	CMC adăugat, %	CMC final găsit, %	Eroare, %	CMC final teoretic, %	Eroare relativă medie, %	Reproductibilitatea metodei, %
1	TIM	3,17	1,84	5,09	+1,59	5,01		—
2		3,21	1,42	4,69	+1,22	4,63		—
3		3,50	2,08	5,64	+1,08	5,58		—
4		2,95	1,75	4,65	—1,07	4,70		—
5		3,10	—	3,108*	+0,23	3,10		+0,23
6		3,40	—	3,412*	+0,355	3,40	+0,864	+0,355
7		3,15	—	3,162*	+0,381	3,15		+0,381
8		3,60	1,40	4,96	—0,805			—
9		3,40	1,92	5,40	+1,50	5,32		—
10		3,25	2,5	5,70	+0,85	5,65		—
11	PERLAN ALB	3,19	1,83	5,00	—0,397	5,02		—
12		2,88	1,51	4,35	—0,92	4,39		—
13		3,08	2,4	5,45	—0,55	5,48	—0,347	—
14		3,80	—	3,815*	+0,395	3,80		+0,395
15		3,45	—	3,441*	—0,263	3,45		—0,263
16	PERLAN	3,88	—	3,870	—0,258	3,88		—
17	ALBASTRU	3,75	—	3,738	—0,322	3,75		—
18		3,24	1,18	4,50	+0,81	4,42	—0,310	—
19		3,35	1,24	4,52	—1,55	4,59		—
20		3,54	1,35	4,83	—1,24	4,89		

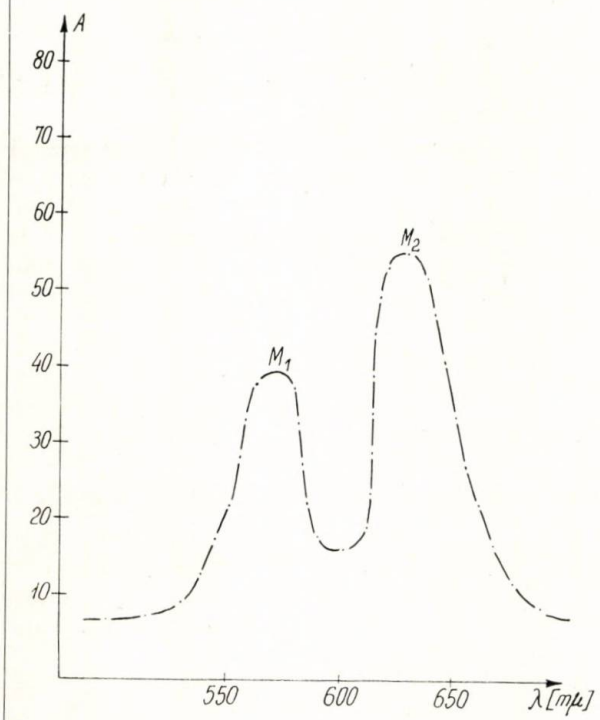


Fig. 4. Curba de absorbție a compusului de condensare 5-hidroximetilfurfurolului cu difenilamina:

M_1—maximul de absorbție la 580 nm; M_2—maximul de absorbție la 640 nm.

Dacă este cazul, se va ține cont și de eventualele diluții făcute în timpul determinării.

De remarcat este faptul că reactivul difenilamina va fi preparat în ziua analizei, pentru cel mult 4 probe consecutive, astfel:

0,375 g difenilamină p.a. se dizolvă în 15 ml acid, acetic glacial și 9 cm^3 acid clorhidric concentrat.

Concluzii

Metoda descrisă, rapidă și eficace, asigură obținerea unor rezultate cu o eroare maximă de ± 1%, cînd se respectă condițiile analitice recomandate (tabela 1).

Determinarea nu este deranjată de prezența celorlalte substanțe tensioactive anionice sau neionice, deși unele dintre ele se hidrolizează în mediul acid, mai ales la cald (alcooli grași sulfatați, săpunurile etc.).

Reproductibilitatea metodei este de ± 0,341%.

Bibliografie

1. Anastasiu, S. și Jelescu, E. Detergenți și alți agenți activi de suprafață, Ed. tehnică, București 1968, p. 212.
2. Ilk, A. și Pechmann, A. Chem. Ztg. **9**, 1885, p. 451.
3. Ilk, A. Chem Ztg. **9**, 1885, p. 231, 485.
4. Jolles, A. Münchener med. Wschr, **57**, 1910, p. 353.
5. Dische, Z. Mikrochemie **7**, 1929, p. 33.
6. Cohen, S. S. J. Biol. Chemistry, **159**, 1944, p. 691.
7. Radt, P. Biochem. Z. **198**, 1928, p. 195.
8. Lee, J. B. Nature (London) **200**, 1963, p. 264.
9. Patterson, E. K. și Dackerman, M. E. Arch. Biochem. Biophysics **36**, 1952, p. 97.
10. Delmon, G., Rabin, R. și Blanguet, P. Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **91**, 1953, p. 211.
11. Dische, Z. J. biol. chemistry, **204**, 1953, p. 983.
12. Giles, K. W. și Myers, A. Nature (London) **206**, 1965, p. 93.
13. Burton, K. Biochem. J. **61**, 1955, p. 473.
14. Black, H. C. Jr. Analytic. chem. **23**, 1951, p. 1 792.
15. Szalkowski, C. R. și Mader, W. J. J. Amer. pharm. ac Assoc, sci, **44**, 1955, p. 533.
16. Mallory, J. H. și Porter, M. L. J. Amer. Oil Chem. Soc. **49**, 1972, p. 82—84.
17. Kazanki, G. Berger, E. Analyt. Chem. **31**, 1959, p. 1 383
18. Nagai, T., Nihongi, T. Yukagaku-J. Japan Oil Chemists **19**, 1970, p. 318.

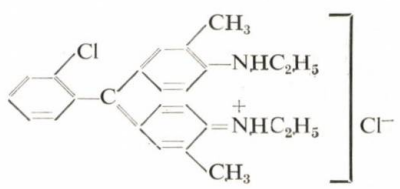
ANA ȘERBĂNESCU

Studiul spectrofotometric al combinației ionului $[InBr_4]^-$ cu albastru astrazon B ca reactiv de culoare

Pentru stadiul actual de dezvoltare a tehnicii moderne, indiul prezintă o deosebită importanță în producția oțelurilor speciale pentru reactoarele nucleare și în tehnica semiconductoarelor. De aceea sînt necesare studii privind unele proprietăți chimico-analitice ale indiului pentru determinări cantitative din minereuri, roci etc., în care se găsește în cantități mici. Identificarea și determinarea cantitativă a indiului se înscriu printre preocupările de valorificare a minereurilor indigene și a concentratelor metalelor rare.

Din studierea literaturii de specialitate rezultă că, plecîndu-se de la proprietatea halogenurilor de indiu de a se extrage sub formă de acidocomplecși $HInX_4$ [1], s-a putut substitui cationul H^+ cu un cation al unui colorant organic. Cele mai bune rezultate, prin metode spectrofotometrice de analiză, s-au obținut lucrîndu-se cu coloranți organici bazici [2—8], care conțin în moleculă auxocromi de tipul $= N^+R_2$; fixați pe structură de coloranți cu nucleu trifenilmetanic, fenilarilmetanic sau pe structură de coloranți cu nucleu xantenic, diazinic, oxazinic sau tiazinic. Variind aciditatea mediului de reacție și alegînd solvenți organici de extracție cu cea mai înaltă absorbanță molară, aceste metode spectrofotometrice ajung să se caracterizeze prin sensibilitate și selectivitate apreciabile.

În această lucrare se expun rezultatele studiului spectrofotometric al interacțiunii anionului complex $InBr_4^-$ cu cationul colorantului organic bazic diaminotrifenilmetanic Albastru Astrazon B, cu formula:



$B_{org}\ InBr_4$, produsul reacției, se formează în mediu de HBr, este de culoare albastră și se stabilizează prin extracție în solvenți organici.

Prin studiul spectrofotometric, executat asupra compusului de cuplare obținut, s-au determinat:

— spectrele de absorbție ale colorantului și ale complexului;

— solventul care dă cea mai bună extracție, extrăgînd complexul iar colorantul nu;

— influența concentrației HBr și a reactivului Albastru Astrazon B asupra absorbanței;

— stabilitatea bromindatului de Albastru Astrazon B;

— dependența absorbanței de concentrația ionilor In(III);

— influența ionilor străini;

— raportul de combinare între anionul $InBr_4^-$ și cationul colorantului;

— constanta de instabilitate a complexului extras.

Soluția inițială de In(III), cu conținut de 100 μg/ml, s-a obținut din indiu metalic, aducîndu-se la balon cotat cu soluția de acid clorhidric; alte soluții s-au pregătit prin diluarea corespunzătoare a soluției inițiale. Soluția reactivului Albastru Astrazon B a fost preparată în apă (0,36%). Aciditatea mediului de reacție s-a realizat cu ajutorul HBr 40%; amestecul format din H_2SO_4 și HBr a dat rezultate mai slabe.

Ca solvent de bază pentru extracție s-a experimentat benzenul, apoi un amestec în diferite proporții de benzen cu eter, acetonă, metiletilcetonă. Cetonele s-au folosit în proporție mai mică, întrucît se știe că altfel extrag o cantitate mare de reactiv liber, iar la acidități mari prezintă miscibilitate parțială cu faza apoasă. Volumul fazelor (apoasă și organică) s-a păstrat constant 10/10 ml.

Pentru măsurătorile de absorbanță s-au utilizat spectrofotometrul C. Zeiss-Jena VSU-2P și cuve cu grosime de strat de 1 cm.

Studiul spectrofotometric al parametrilor reacției

În urma unor serii de observații calitative asupra reacției de culoare cu Albastru Astrazon B, s-a urmărit ca, prin măsurători sistematice, să se stabilească condițiile optime de formare, extragere și determinare spectrofotometrică a compusului obținut.

Caracterizarea spectrală s-a făcut prin determinarea spectrelor de absorbție electronică a ligandului și a compusului între 360 și 700 nm (fig. 1). Cercetînd spectrul ligandului, s-a stabilit maximul de absorbție optică a acestuia, în apă, la 600 nm (curba spectrală c_1). Celelalte măsurători optice s-au efectuat asupra compusului extras în benzen, solvent care nu extrage deloc ligandul (colorantul). Analizînd spectrul compusului (curbele spectrale c_2 și c_3), se observă că maximul său de absorbție se găsește la 620 nm, valoare care a fost aleasă ca optimă și menținută pe tot parcursul determinărilor; ca probă martor s-a folosit benzenul. Alura spectrelor de absorbție, ligand și compus,

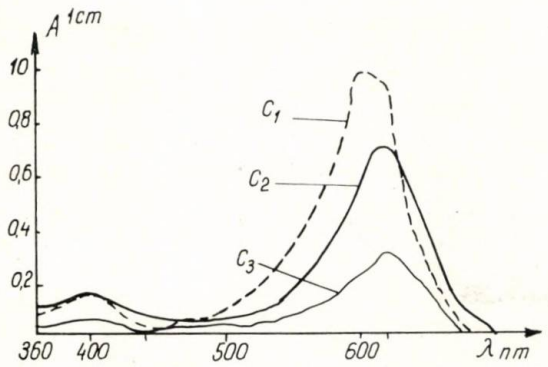


Fig. 1 Spectre de absorbție electronică.

C_1 — reactivul $1{,}8.10^{-5}$g/ml în apă;
C_2 — complex în 30 μg/10 ml benzen (4 ml R);
C_3 — complex în 50 μg/10 ml benzen (2,5 ml R).

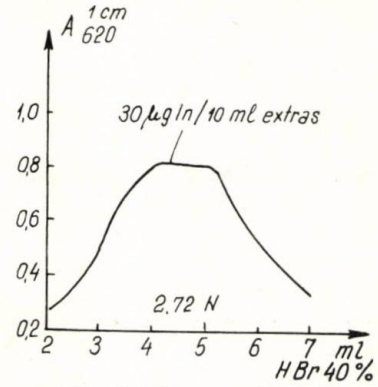


Fig. 2 Influența acidității

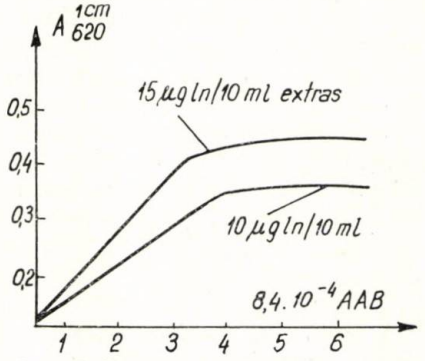


Fig. 3 Influența concentrației reactivului.

fiind aceeași, rezultă că atît structura, cît și simetria moleculei ligandului, Albastru Astrazon B, rămîn neschimbate în complexul format. Lungimea de undă a maximului de absorbție depinde atît de natura cromoforului, cît și de natura auxocromului, în cazul de față $= \overset{+}{N}HC_2H_5$, și este în legătură cu conjugarea electronilor neparticipanți ai auxocromului cu electronii π ai cromoforului. Deplasarea batocromă a maximului spectrului de absorbție electronică a complexului B_{org}. $InBr_4^-$ față de al spectrului colorantului, poate fi atribuită formării complexului cu transfer de sarcină de tipul σ—π, adică cu transferul electronului de la anionul $InBr_4^-$ la cationul organic (B^+).

După teoria lui Lewis și Calvin, dacă molecula colorantului este simetrică și plană, apare în spectrul electronic un singur maxim de absorbție. Cînd molecula este asimetrică spectrul moleculei combinației complexe prezintă două maxime. În cazul de față, în spectrul complexului apare un singur maxim.

Alegerea solventului care extrage cel mai bine. În pîlnii de separare de 50 ml se introduc soluțiile de In(III) cu titrul cunoscut; se adaugă 4 ml HBr 40% pentru realizarea acidității optime necesare, 4 ml colorant 0,36%, cantitate corespunzătoare concentrației optime, și apă pînă la volumul de 10 ml, apoi se amestecă bine. Probele astfel pregătite se extrag prin agitare timp de 2 min cu cîte 10 ml solvent. După separarea fazelor în pîlnii, extractele organice se culeg aparte și se fotometrează la 620 nm. Cea mai bună extracție, cu o absorbanță maximă, s-a obținut pentru benzen, în care colorantul liber nu se extrage. Astfel, în cadrul întregului studiu efectuat, pentru extracția combinației complexe, bromindatul de Albastru Astrazon B, s-a utilizat numai benzenul, de asemenea, tot benzenul s-a folosit ca probă martor.

Influența acidității soluției apoase asupra formării și extracției combinației complexe este redată în figura 2. Pentru studierea spectrofotometrică a acidității sistemului de reacție In(III) — HBr — colorant organic bazic — solvent organic, s-a folosit modul de lucru arătat, menținîndu-se toți parametrii constanți și variind numai aciditatea soluției, cu HBr de 40%, de la 1,36 la 4,76 N în volumul final, care se păstrează la 10 ml. Cercetînd în figura 2, variația absorbanței cu aciditatea soluției, se observă că reacția este mult influențată de aciditate, formarea și extracția complexului fiind optime pe domeniul de la 2,72 la 3,40 N HBr. În acest domeniu de aciditate, suficient de larg, cationul organic (B^+) este prezent într-o cantitate apreciabilă pentru formarea complexului $BInBr_4$. Astfel, pe parcursul întregului studiu, s-au folosit în probe 4 ml HBr de 40%.

Influența concentrației reactivului Albastru Astrazon B. Lucrîndu-se ca în cazurile precedente, s-a variat numai concentrația reactivului. S-au folosit cantități crescînde de la 1 la 6,5 ml soluție apoasă 0,36% de colorant. Absorbanța probelor (fig. 3), măsurată la 620 nm (față de solventul pur — benzenul, ca probă de referință), prezintă o creștere mare pentru 4 ml soluție $8{,}4 \cdot 10^{-4}$M Albastru Astrazon B, pentru cantități mai mari rămînînd constantă. Puritatea colorantului nu influențează absorbanța probelor dacă se folosește același conținut de colorant pur. Puritatea colorantului este de 38,56%, determinată prin metoda cu $K_2Cr_2O_7$ și $Na_2S_2O_3$ [9]. În toate experimentările s-au folosit 4 ml Albastru Astrazon B de 0,36%.

Raportul de combinare. Pentru cercetarea raportului metal-ligand existent în combinația complexă s-a folosit metoda spectrofotometrică, aplicîndu-se metoda seriilor de soluții izomolare, a variațiilor continue, pentru patru serii de soluții izomolare ($2 \cdot 10^{-3}$ M; $1 \cdot 10^{-3}$M; $6 \cdot 10^{-4}$ M și $3 \cdot 10^{-4}$ M). În toate cele patru cazuri s-a obținut un maxim de absorbție optică la raportul In(III)/reactiv = 1/1. În graficul din figura 4 s-au reprezentat rezultatele obținute la aplicarea metodei variațiilor continue pentru două din seriile de soluții izomolare. Raportul de combinare 1/1 dovedește combinarea unui singur anion $InBr_4^-$ cu un singur cation de colorant B^+, formînd tetrabromindatul de Albastru Astrazon B.

Constanta de instabilitate a complexului format s-a aproximat folosind metoda seriilor de soluţii neizomolare, aplicată la sisteme bifazice [10]. S-a experimentat cu patru serii de soluţii neizomolare. Perechile de soluţii sînt: C_1 $3 \cdot 10^{-4}$MIn — $1 \cdot 10^{-3}$M colorant; C_2 $3 \cdot 10^{-4}$MIn — $1{,}5 \cdot 10^{-3}$M colorant; C_3 $1 \cdot 10^{-4}$ MIn — $5 \cdot 10^{-4}$M colorant; C_4 $1{,}6 \cdot 10^{-4}$MIn — $5 \cdot 10^{-4}$M colorant. În figura 5 s-au trecut rezultatele obţinute experimental pentru două dintre perechile de soluţii neizomolare. Întrucît indicii molari m şi n ai reacţiei generale $mM + n\text{B} \rightleftarrows Mm\ \text{B}n$ sînt 1 şi respectiv 1, pentru complexul bromindat de Albastru Astrazon B, raport stoichiometric ($m/n = 1/1$) studiat mai sus, datele experimentale s-au substituit în relaţia simplificată a constantei de instabilitate K_i [10].

În tabela 1 sînt prezentate patru valori ale constantei de instabilitate K_i, două dintre ele sînt calculate din rezultatele experimentale menţionate, iar alte două, pe baza gradului de disociere. Relaţiile folosite [11, 12] sînt:

$$K_{\text{inst}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}; \qquad \alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m}$$

unde:

A_m — absorbanţa probei în prezenţa excesului de reactiv;

A_s — absorbanţa probei în prezenţa unei cantităţi stoichiometrice de reactiv.

Din valorile constantei de instabilitate rezultă stabilitatea complexului.

Determinarea spectrofotometrică a In (III) cu Albastru Astrazon B (A.A.B).

Dependenţa absorbanţei de concentraţia de In(III). După stabilirea condiţiilor optime de lucru s-a trecut la aplicarea sistemului studiat In(III) — A.A.B. la determinarea spectrofotometrică a indiului cu acest reactiv. În condiţiile optime studiate s-a trasat curba de calibrare din figura 6, perfect reproductibilă, folosind concentraţii ale indiului cuprinse între 5 şi 50 μg în volum final de 10 ml, pentru care legea Lambert-Beer se respectă. S-a lucrat cu o cuvă de 1 cm cu o grosime a stratului de soluţie. Sensibilitatea metodei este de 0,5 μg In/ml, iar coeficientul molar de extincţie ε are valoarea 34.800. Absorbanţele pentru concentraţiile indiului de: 5, 10, 20, 30, 40 şi 50 μg au fost respectiv: $A = 0{,}200$; 0,335; 0,520; 0,770; 0,980; 1,200. Aceloraşi probe li s-a măsurat, apoi, absorbanţa, din jumătate în jumătate de oră, menţionîndu-se constantă pînă după 3 ore. După

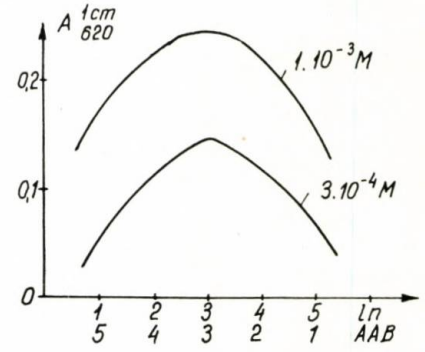


Fig. 4
Raportul de combinare (soluţii izomolare).

3 ore, absorbanţele au crescut, rezultînd o stabilitate a complexului bromindat de Albastru Astrazon B de 3 ore.

Influenţa ionilor străini. S-a studiat modul în care un număr de opt elemente, cu unele proprietăţi asemănătoare, interferează în reacţia de determinare a indiului cu reactivul propus. Folosind condiţiile optime stabilite s-a constatat că absorbanţa pentru 10 μg In(III) s-a menţinut la aproximativ aceeaşi valoare, $A = 0{,}335$, pentru rapoartele de determinare următoare: In/Fe = 1/1; In/Sb = 1/5; In/Ge = 1/10; In/Tl = 1/40; In/Ga = 1/100; In/Zn = 1/210; In/Bi = = 1/300; şi In/Al = $1/2 \cdot 700$. Se poate trage concluzia că indiul se poate determina pînă la rapoartele menţionate. Interferenţe accentuate prezintă deci Fe, Sb, Ge şi Tl.

Determinarea microcantităţilor de indiu din concentrate de zinc şi oxizi Weltz. Pe baza rezultatelor obţinute s-a elaborat o metodă pentru determinarea microcantităţilor de indiu, care a fost aplicată la determinarea cantitativă a indiului din cinci probe. Metoda de lucru comportă trei operaţii: dezagregarea probelor de analizat şi separarea indiului, formarea şi extragerea tetrabromindatului de Albastru Astrazon B şi măsurarea absorbanţei complexului în solvent organic (benzen).

Se dezagregă 0,2; 0,4 sau 0,5 g probă fin mojarată cu amestec de acizi şi se evaporă pînă la 2—3 ml. Se diluează, se încălzeşte şi se precipită hidroxizii cu soluţie de NH_3, care se adaugă în exces. După încălzirea soluţiei cu precipitat, filtrarea precipitatului,

Tabela 1

Nr. crt.	Concentraţii molare		$p = \frac{G'\ (\text{col})}{G\ (\text{In})}$	$x_{\max}$	α	K_i
	G In (III)	G'A.A B.				
1	3.10^{-4}	1.10^{-3}	3,33	0,42	—	$5{,}39.10^{-4}$
2	3.10^{-4}	$1{,}5.10^{-3}$	5,00	0,37	—	$4{,}3.10^{-4}$
3	1.10^{-4}	1.10^{-4}	$A_s = 0{,}140$	$A_m = 1{,}030$ (cu exces)	0,86	$5{,}28.10^{-4}$
4	6.10^{-5}	6.10^{-5}	$A_s = 0{,}057$	$A_m = 0{,}570$ (cu exces)	0,90	$4{,}86.10^{-4}$

Observaţii: G este concentraţia molară a metalului M; p-raportul dintre concentraţiile molare G ale ligandului B şi concentraţia molară G a metalului M şi fracţiile molare x *max* ale reacţivului corespunzătoare absorbanţei maxime determinate din grafice.

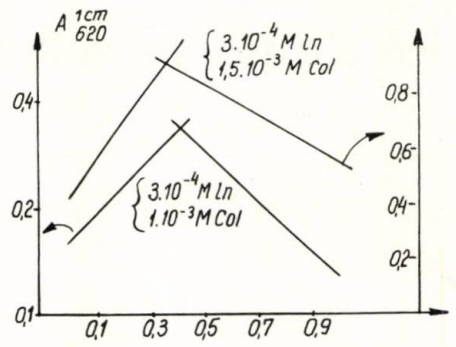


Fig. 5 Soluții neizomolare (K_i).

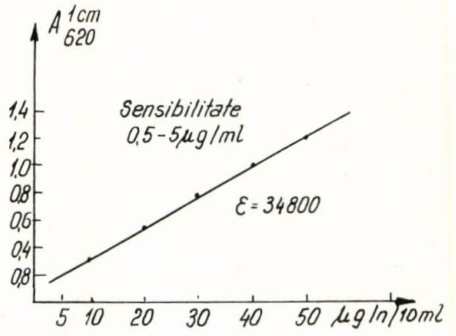


Fig. 6 Curba de etalonare.

spălarea sa cu soluție 1% NH_3 (conținînd 0,5% $(NH_4)_2SO_4$), precipitatul se dizolvă pe filtru cu soluție de HBr 5N fierbinte. Astfel, prin precipitare cu NH_4OH, indiul a fost în prealabil separat de elementele însoțitoare. Într-o pîlnie de separare, soluția de indiu obținută se tratează cu $TiCl_3$ (în 5N HBr) pînă la o colorație violet persistentă. Se extrage bromura de indiu din soluție cu un volum egal de acetat de butil, agitînd un minut. Faza apoasă se elimină. Extractul se spală de două ori cu cîte 3 ml HBr 5N, agitînd 15 s. Apoi indiul se reextrage din acetatul de butil de două ori cu cîte 10 ml HCl (2 + 1) saturat cu acetat de butil și 1 ml H_2O_2 3%, agitînd 1 min. Cele două extracte în HCl se unesc într-un pahar, această soluție acidă nemaiconținînd decît cantități neînsemnate din ionii străini însoțitori.

La soluția acidă obținută se adaugă 5 ml H_2SO_4 (1 + 1) și 1 ml H_2O_2 3% pentru distrugerea resturilor organice. Se evaporă pînă la SO_3. Se adaugă încă 1 ml H_2O_2 3% și se repetă operația pînă la decolorare. Apoi se evaporă la 2—3 picături. Reziduul se dizolvă în 5 ml HBr 5N. După răcire soluția se trece într-un balon de 10 ml, iar paharul se spală și balonul se aduce la semn tot cu HBr 5N.

Din soluția astfel pregătită se trec 2 ml într-o pîlnie de separare de 50 ml; se adaugă 4 ml HBr 40% și 4 ml colorant Albastru Astrazon B 0,36% și se amestecă bine. Extragerea complexului se face prin agitare 2 min cu 10 ml benzen. Extractul organic separat se fotometrează la 620 nm. Conținutul de indiu s-a determinat folosind curba de etalonare (calibrare) trasată în prealabil în condițiile de lucru arătate. Rezultatele obținute la cele cinci probe sînt trecute

Tabela 2

Denumirea probei	Cantitatea de probă, g	Metoda cu rodamina S		Metoda cu Albastru Astrazon B	
		μg în probă	p.p.m.	μg în probă	p.p.m.
Concentrat de zinc nr 1	0,2	72	360	69	345
	0,4	136	340	141	350
Concentrat de zinc nr 3	0,5	36	72	40	80
	0,4	28	70	34	85
Oxizi Weltz nr 2	0,2	55	280	60	300
	0,4	116	290	115	288
Oxizi Weltz nr 4	0,2	62	310	67	335
	0,4	132	330	120	300
Oxizi Weltz nr 6	0,2	95	440	80	400
	0,4	148	370	151	378

în tabela 2, alături de determinările executate cu rodamina S [13]. Rezultatele obținute sînt reproductibile, iar erorile se încadrează între limitele admise în determinările spectrofotometrice.

Concluzii

S-au studiat, prin metoda extractiv-spectrofotometrică, condițiile optime de formare, în mediu de acid bromhidric, a combinației complexe dintre In(III) și Albastru Astrazon B, colorant din clasa diaminotrifenilmetanului. Extracția complexului s-a efectuat cu benzen. Maximul de absorbție s-a stabilit la 620 nm, iar absorbanța variază proporțional și reproductibil cu concentrația de indiu.

Pe baza rezultatelor studiului efectuat s-a elaborat o metodă de determinare cantitativă a indiului, cu Albastru Astrazon B. Indiul s-a separat în prealabil de elementele însoțitoare prin precipitare cu NH_4OH, dizolvare în HBr 5N și tratare cu $TiCl_3$; apoi s-a extras bromura de indiu cu acetat de butil, urmată de reextragere cu HCl. Impuritățile trecute în soluția acidă sînt în cantitate neînsemnată. Această metodă de determinare a indiului s-a aplicat pe cinci probe de oxizi Weltz și concentrate de zinc, obținîndu-se rezultate bune în comparație cu rezultatele obținute prin metoda cu rodamina S.

Bibliografie

1. Irving, H. M. și Rossotti F.J.C.: J. Chem. Soc. 1955. p. 1927,
2. Haii, S. C. și Wang, C. C.: K'O Hsüch Tung Pao, nr. 13, 1959, p. 430.
3. Liteanu, C. și Cordoș, E.: Bul. Inst. Polit. Iași nr. 3—4, 1961 127,
4. Matsuo, T., Funada, S., Kaide, H. și Suzuki, M.: Bunseki Kagaku 8, 13, 1964 p. 763.
5. Popa, Gr. și Pătroescu, C.: Anal. Univ. Buc. Ser. St. Nat., Chimie, nr. 1 1966, p. 51, Rev. Roumaine Chim. 12, 1967, p. 447.
6. Șerbănescu, A., Costinescu P. și Constantinescu C. VIth International Symposium on Microtechniques- Graz Österreich sept., 1970.
7. Șerbănescu, A., Costinescu, P., Constantinescu, C. și Bănățeanu, Gh.: Bul. Inst. I.P.G.G. Buc. XIX, 1972.
8. Șerbănescu, A.: Rev. Chim 24, nr. 9, 1973.
9. Lastovski, R. P. și Weinstein, I. I. Analiza tehnică în industria produselor intermediare și a coloranților. Cap. XIII Goshimizdat, Moscova-Leningrad, 1949.
10. Irving, H. și Pierce, T. B..: J. Chem. Soc. 1959, p. 2565.
11. Harvey, A. E. și Manning, D. L.: J. Am. Chem. Soc. 72 1950, p. 4488.
12. Majundar, A. K. și Savariar, C. P.: Analyt. Chim. Acta 21, 1959, p. 47.
13. *** Vsesoiuznîi naucino issledovatelskii institut mineralnovo sîria. Metodi himicescovo analiza mineralnovo sîria 8, Izdatelstvo „Nedra" Moscva; 1965, p. 61—71.

RODICA CĂTUNEANU

Determinarea unor constante fizico-chimice ale fosfat-azotatului de uree

În cercetările anterioare s-a obținut fosfat-azotatul de uree, în scopul utilizării lui în agricultură. Acesta s-a obținut în reacția dintre uree cristalină și o soluție de acid fosforic — acid azotic (25—30 g/l P_2O_5 și 150—190 g NO_3^-/l) și concentrare la temperatura de 70—80°C. În literatura de specialitate se găsesc puține date referitoare la fosfatul de uree [1—4], și acestea mai mult legate de întrebuințarea sa ca îngrășământ mineral. Fosfat-azotatul de uree sintetizat în condițiile arătate este un produs alb, cristalin, cu un conținut de P_2O_5 de 6% și de N_{total} de circa 30%. Pentru a caracteriza acest produs, s-au efectuat o serie de determinări, și anume: solubilitatea în apă, spectrele în I.R. și de raze X și comportarea la temperatură.

Solubilitatea în apă și variația acesteia cu temperatura sînt indicate în figura 1 și tabela 1.

Tabela 1

Temperatura	Solubilitate, g sub./100 g apă
10	26,4
20	30,4
30	34,31
40	42,48

Spectrele de raze X ale fosfat-azotatului de uree au fost comparate cu acelea ale substanțelor simple: fosfatul de uree și azotatul de uree (tabela 2), și au fost efectuate cu un difractometru tip DRON —1 cu un regim de încălzire de 10°C/min. (fig. 2, 3, 4).

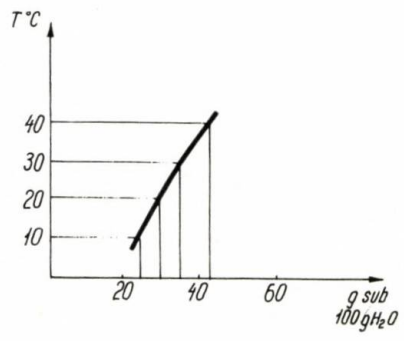


Fig. 1. Solubilitatea fosfat-azotatului de uree, în funcție de temperatură.

Distanțele *d* între planurile reticulare la azotatul de uree corespund cu cele precizate în literatura de specialitate (ASTM — 6.0332). În lucrarea [5] sînt indicate distanțele între planuri reticulare la fosfatul de uree. Comparînd datele din literatură, se constată o ușoară variație a parametrului *d* spre valori mai mici. Din compararea distanțelor dintre planuri reticulare la fosfat-azotatul de uree, cu cele ale fosfatului de uree și ale azotatului de uree, rezultă că acesta este un produs unitar, nu un amestec mecanic,

Tabela 2

$H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3 \cdot CO(NH_2)_2$ *d* (A°)	$HNO_3 \cdot CO(NH_2)_2$ *d* (A°)	$H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$ *d* (A°)
1,54	1,54	1,59
1,82	1,59	1,61
1,93	1,60	1,68
2,16	1,84	1,74
2,22	1,88	1,76
2,35	1,90	1,83
2,44	1,96	1,85
2,54	2,13	1,89
2,69	2,18	2,00
2,80	2,24	2,06
3,06	2,39	2,09
3,38	2,47	2,18
3,61	2,56	2,21
3,30	2,71	2,24
3,87	2,84	2,30
4,04	3,10	2,36
4,14	4,43	2,41
4,76	3,61	2,51
5,01	3,79	2,59
5,11	3,94	2,64
11,32	4,11	2,72
		2,83
		2,96
		3,05
		3,20
		3,51
		3,58
		3,73
		3,78
		3,96
		4,34
		4,45
		4,79
		5,27
		5,40
		5,67
		5,83
		8,69

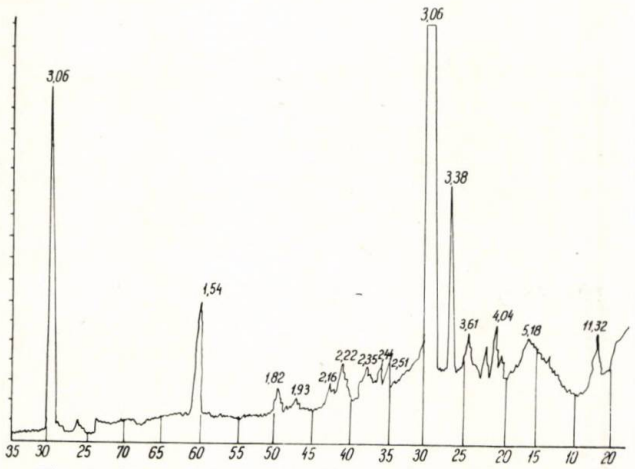


Fig. 2. Spectrul de raze X al fosfat-azotatului de uree.

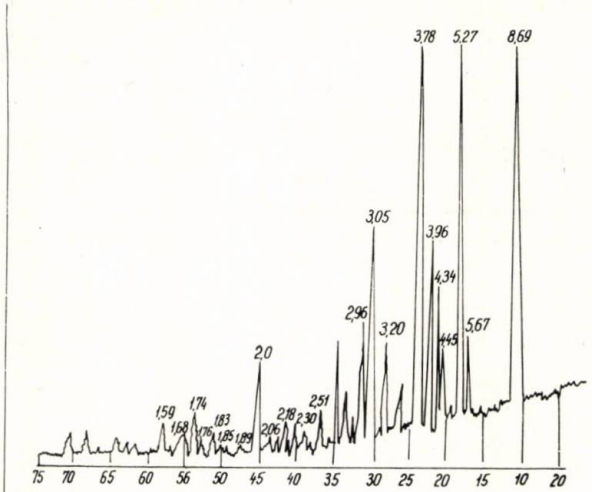


Fig. 3. Spectrul de raze X al fosfatului de uree.

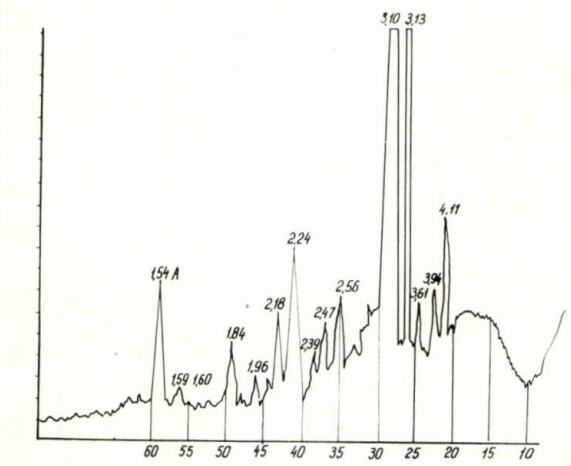


Fig. 4. Spectrul de raze al azotatului de uree; 1000/80, CuKα, 28 kW, 30 mA.

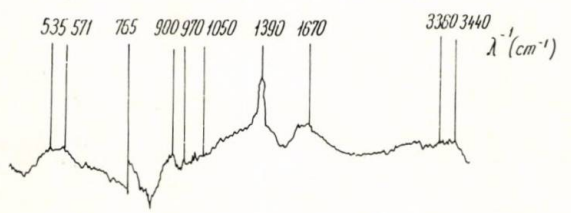


Fig. 5. Spectrul I.R. al fosfat-azotatului de uree.

avînd același sistem de cristalizare ca și azotatul de uree, dar cu alte valori ale parametrilor de rețea.

Spectrele în I.R. ale fosfat-azotatului de uree și azotatului de uree (fig. 5 și 6) sînt identice, cu deosebirea că în spectrul I.R. al fosfat-azotatului de uree apare o bandă foarte atenuată la numărul de undă $\lambda^{-1} = 970\ cm^{-1}$, care se atribuie ionului PO_4^{3-}. Lipsa celorlalte benzi caracteristice ionului PO_4^{3-} este atribuită concentrației reduse a fosfatului în pastila de analizat (0,25% probă în KBr).

Pentru a se studia comportarea termică a fosfat-azotatului de uree, s-au ridicat curbele termogravimetrice TG, termogravimetrice diferențiale DTG și termodiferențiale DTA ale acestuia, precum și ale substanțelor simple fosfatul și azotatul de uree (fig. 7, 8 și 9). Din analiza acestor curbe rezultă următoarele:

— fosfat-azotatul de uree are o pierdere în greutate de 94% în intervalul de temperatură de 160—360°C, azotatul de uree are o pierdere de 98% în intervalul de temperatură de 160—340°C, iar fosfatul de uree are o pierdere în trepte de 84% în intervalul de 110—930°C.

Din analizele curbelor DTA și DTG ale celor trei compuși rezultă că la azotatul de uree are loc descompunerea la 160°C în acid cianic și acid azotic, conform reacției (1):

$$CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + HNO_3 \rightarrow NH_3 + HOCN + HNO_3, \quad (1)$$

iar la circa 190—195°C are loc trimerizarea acidului cianic la acid cianuric conform reacției (2), ceea ce se traduce pe curba DTA printr-un efect exotermic:

$$3HOCN \rightarrow (HOCN)_3 \quad (2)$$

La 270°C are loc descompunerea acidului cianuric cu degajarea ultimelor urme de azot amidic.

Efectele endotermice corespunzătoare temperaturilor de 310 și 500°C se atribuie descompunerii HNO_3.

La fosfatul de uree se observă un efect endotermic la temperatura de 110°C, care se atribuie desfacerii moleculei de fosfat de uree în componente, iar pierderea în greutate de circa 60% la temperatura de 130°C se presupune că este dată de descompunerea ureei conform reacției (1). Aceste efecte se atribuie, deci, descompunerii fosfatului de uree în componente și degajării amoniacului. La acest compus nu se regăsește un efect exotermic, ceea ce ne face să presupunem că nu are loc polimerizarea acidului cianic conform reacției (2).

Efectul endotermice corespunzător temperaturii de 200°C este cauzat de pierderea unei jumătăți de moleculă de apă din fosfat și transformarea acestuia în pirofosfat ($H_4P_2O_7$).

Efectele endotermice corespunzătoare temperaturilor de 380°C se atribuie condensării în continuare a fosfatului prin pierderea de apă. Efectul exotermic de la temperatura de 270°C se poate atribui unei rearanjări a atomilor în rețeaua cristalină.

La fosfat-azotatul de uree curbele DTA și DTG sînt identice cu cele ale azotatului de uree, cu deosebirea că efectele sînt deplasate cu circa 10°C în direcția temperaturilor mai mici.

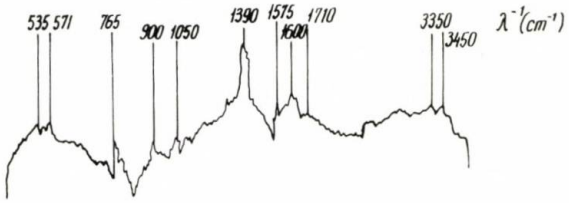
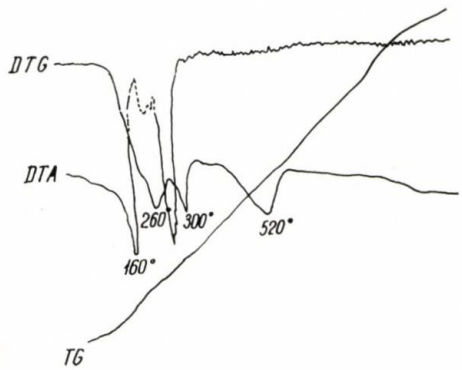


Fig. 6. Spectrul I.R. al azotatului de uree.



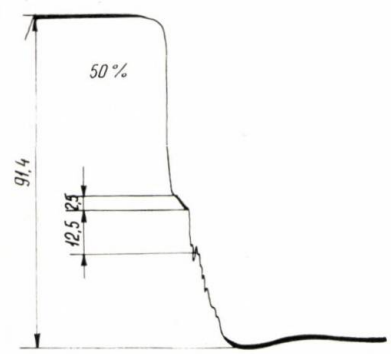
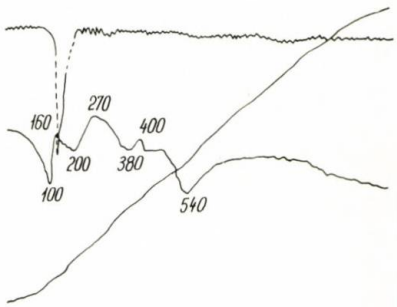


Fig. 7. Diagramele TG, DTG și DTA pentru fosfat-azotatul de uree.



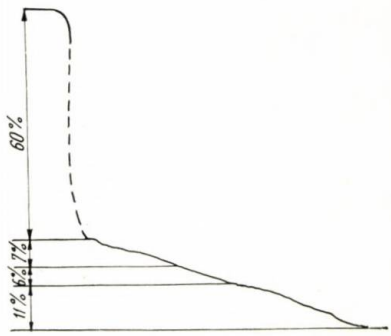
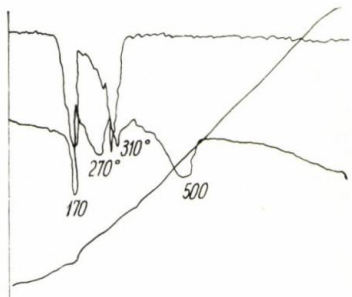


Fig. 8. Diagramele TG, DTG și DTA pentru fosfatul de uree.



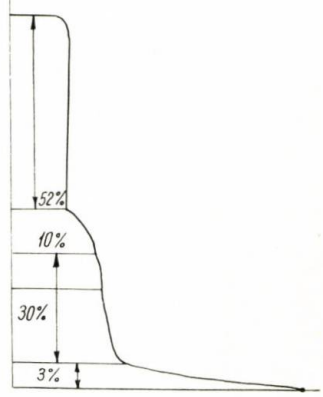


Fig. 9. Diagramele TG, DTA și DTG pentru azotatul de uree.

Pentru a se verifica unele ipoteze, s-au efectuat analize termogravimetrice la fosfat-azotatul de uree, care au fost întrerupte la 160 și 260°C. La probele înghețate s-a determinat conținutul în N_{total} și P_2O_5, constatîndu-se, de exemplu, pentru proba înghețată la 260°C, că are circa 14% N și 26% P_2O_5 solubil în apă și 60% P_2O_5 insolubil. Aceste determinări duc la concluzia că într-adevăr mecanismul descompunerii azotatului de uree și al fosfatului de uree este cel presupus.

Concluzii

Fosfat-azotatul de uree obținut în laborator este un produs cristalin, solubil în apă.

Din spectrele în I.R. și X rezultă că fosfat-azotatul de uree este un produs unitar, care cristalizează în sistemul monoclinic, ca și azotatul de uree.

Bibliografie

1. Volfkovici, S. Him. prom **46**, nr. 9, sept. 1970, p. 36.
2. Ayzaten, J. Phosph. and Potoss. nr. 50 noiemb.-dec. 1970, p. 32.
3. Bozodzhyev, P. The world of NPKS, nr. 15, sept. 1967, p. 24.
4. Gilbert, T. si Fleming, J. New Fert. Mater. nr. 6, 1968, p. 325.
5. Buhuslov Durek, Frantisek Kutek Chemicky Prümysl, **45**, nr. 3, 1970, p. 106.

TULIU SIMONESCU
VASILE RUSU
LADISLAU KISS

Noi aplicații analitice ale unor compuși sulfonamidici

Metodă cinetică de determinare a oxidului de carbon din aer

D. C. 543.06:547.541.521

The use of the silver combination of the *p*-sulphamidobenzoic acid in strongly alkaline medium as a colour reactant for the carbon oxide allowed to work out a high-sensitivity kinetic analysis method.
By following the way in which the reaction evolved in time it was possible to linearize on the basis of considerations from the diffusion theory the variation curves of light absorption as a function of time.
The graphic representation of the slopes of these straight lines for different concentrations helps determining the carbon oxide content of the unknown samples.
The duration of an analysis is 10 minutes for concentrations equal or superior to 50 p.p.m. and within two hours even concentrations of 5 p.p.m. can be determined.

Determinarea oxidului de carbon din aer, în concentrații de ordinul părților per milion, prezintă interes în studiile legate de poluarea atmosferei, de igiena industrială și de toxicologie.

Pentru determinarea concentrațiilor mici de oxid de carbon din aer se utilizează reactivi, mai ales, pe bază de pentaoxid de iod [1], soluție apoasă de hemoglobină [2, 3, 4], clorură de paladiu [5], clorură aurică [6], acid fosfomolibdenic sau silicomolibdenic [7, 8], oxid mercuric [9] și oxid de argint [10].

Burianec și Burianova [11] au propus utilizarea unei soluții apoase de clorură de bis-(o-fenantrolin)-paladiu, care cu oxidul de carbon formează un carbonil-complex, colorat în roșu-violet, cu maximul de absorbție în jur de 500 nm. Erorile de determinare sînt relativ mari, iar absorbția de lumină a compusului colorat nu respectă legea lui Lambert-Beer.

Din cantități echimoleculare de *p*-sulfamidobenzoat de sodiu și azotat de argint, se obține combinația de argint a acidului *p*-sulfamidobenzoic solubilă în alcalii. Soluția alcalină de argentosulfamidobenzoat de sodiu se colorează de la galben la brun-intens, în prezența oxidului de carbon (reacția Ciuhandu) [12], cu formarea unui sol de argint fin dispersat și foarte stabil, care respectă legea lui Lambert-Beer într-un larg domeniu de concentrație.

După cum au arătat unele studii recent efectuate de unii din autori [13], la *p*H-ul de lucru al soluției reactiv se realizează deprotonarea completă a anionului sulfamidobenzoic, conform reacției:

$$H_2N—SO_2—C_6H_4—COO^- + 2\ OH^- \rightleftarrows 2\ H_2O + {}^{2-}N—SO_2—C_6H_4—COO^-$$

Dacă se notează anionul sulfonamidic total deprotonat cu Y^{3-}, trebuie să se admită că concentrația ionilor de argint liberi din soluție provine din disocierea ionului argentosulfamidobenzoic care va fi notat AgY^{2-}. Disocierea acestui ion se realizează în acord cu echilibrul:

$$AgY^{2-} \rightleftarrows Ag^+ + Y^{3-}$$

În decursul reacției oxidului de carbon cu reactivul, concentrația ionilor de argint rămîne constantă datorită disocierii ionului argentosulfonamidic. Ionii de hidroxil au influență favorabilă asupra stabilității ionului argentosulfamidobenzoic.

Este foarte probabil ca reacția dintre oxidul de carbon și soluția reactiv să aibă loc prin intermediul ionilor de argint proveniți din disocierea ionului argentosulfamidobenzoic, acesta funcționînd ca o „sursă furnizoare" de ioni liberi de argint în soluție [13], în timp ce nu este exclusă participarea ionului sulfamidobenzoic în constituția micelei solului și, deci, implicat în stabilitatea particulei [14].

Repartizarea oxidului de carbon între faza gazoasă și lichidă este controlată de difuziune. Oxidul de carbon odată dizolvat reduce rapid cationii de argint la metal conform reacției:

$$2Ag^+ + CO + 4\ OH^- \rightarrow 2\ Ag + CO_3^{2-} + 2\ H_2O$$

Solul de argint format se fotometrează la 420 nm. Încărcătura electronegativă a particulei a putut fi stabilită prin electroforeză [15].

Prin contactul, timp de 20 de ore, între gazul de analizat și soluția-reacti v— în baloane Erlenmeyer de 100 ml —, urmat de fotometrarea solului de argint

rezultat, oxidul de carbon a putut fi determinat pînă la limita inferioară de 10 p.p.m. în aer [16, 17, 18], hidrogen [19, 20], oxigen [21] și bioxid de carbon [22].

Preocupările mai noi privind utilizarea acestui reactiv au urmărit, în special, scurtarea timpului de analiză. Acest lucru a devenit posibil prin agitarea mecanică a probelor [23], prin utilizarea unor vase de reacție care oferă o mai mare suprafață de contact între gazul de analizat și soluția-reactiv [24] și prin barbotarea gazului de analizat în soluția-reactiv într-un tub de reacție prevăzut cu o capilară sudată, confecționat special în acest scop [25, 26].

Determinările de concentrații sub 10 p.p.m. cu ajutorul acestui reactiv au devenit posibile după o prealabilă concentrare a oxidului de carbon pe o sită moleculară 5A [27].

În scopul cunoașterii unor particularități mai intime privind utilizarea acestui reactiv a fost urmărită evoluția în timp a reacției dintre gazul de analizat și soluția reactivului în regim static [28].

Utilizarea unui sistem de coordonate adecvat a permis liniarizarea curbelor care redau variația absorbției de lumină a reactivului pentru concentrații date de oxid de carbon, în funcție de timp, ceea ce a permis pentru întîia dată indicarea unei posibilități de fotometrare a probelor care nu trebuie făcută la un timp dinainte fixat, ci numai cunoscut. Procedeul propus în literatură [28] permitea liniarizarea curbelor de absorbție de lumină de-abia după un contact de 4 ore.

Studiind în continuare problema evoluției reacției în timp, de data aceasta concomitent cu agitarea mecanică a probelor, s-a reușit liniarizarea curbelor care redau variația absorbției de lumină în funcție de timp, pentru probele cu concentrații date de oxid de carbon, de la un timp mult mai scurt, și anume de numai 7 min.

Cunoașterea legii de evoluție a absorbției de lumină în funcție de timp, precum și agitarea mecanică a probelor, care are influență favorabilă asupra vitezei de reacție, constituie elementele care stau la baza metodei cinetice de analiză pe care o propunem.

Partea experimentală

Aparatura

Absorbția de lumină a solului de argint a fost măsurată cu ajutorul unui spectrofotometru „Spekol" Carl Zeiss Jena-R.D.G.

Agitarea mecanică a probelor a fost realizată cu un agitator I.T.M.-București, la care a fost adaptată o baie termostat, în care se circulă apă de la un termostat U-10.

Reactivii

— Azotat de argint 0,1 M de puritate p.a.

— *p*-sulfamidobenzoat de sodiu 0,1 M. Se prepară pornind de la 20,2 g acid *p*-sulfamidobenzoic (produs secundar la fabricarea zaharinei), care se dizolvă în 100 m hidroxid de sodiu 1 M și se completează cu apă distilată la 1000 m. Acidul utilizat a fost de puritate p.a.

— Hidroxid de sodiu 1 M de puritate p.a.

— Argentosulfamidobenzoatul de sodiu (soluția reactiv). Se prepară la nevoie, agitînd două volume de azotat de argint 0,1 M cu două volume de *p*-sulfamidobenzoat de sodiu 0,1 M și solubilizînd precipitatul format cu un volum de hidroxid de sodiu 1 M. Reactivul trebuie să fie incolor și perfect transparent; în caz contrar prepararea se repetă.

— Oxid de carbon. Preparat la cald din acid formic și sulfuric, păstrat într-un gazometru.

Metodă și rezultate

Concentrațiile cunoscute de oxid de carbon și aer se realizează prin diluarea oxidului de carbon, măsurat cu ajutorul unei seringi, cu aer curat, după o tehnică descrisă în lucrarea [21].

Dispozitivul experimental este constituit din baloane Erlenmeyer de 100 ml, verificate în prealabil în privința volumului, prevăzute cu dopuri de cauciuc dublu găurite, prin care trec două tuburi de sticlă. Unul dintre tuburile de sticlă se oprește la nivelul inferior al dopului, iar celălalt pătrunde pînă la o distanță de circa un centimetru de la fundul vasului. Aceste tuburi de sticlă se închid cu tuburi de cauciuc, închise la un capăt cu perle de sticlă.

Amestecul gazos de analizat este introdus în baloanele Erlenmeyer prin simpla dislocare a apei distilate cu care acestea au fost umplute în prealabil. În mod cu totul analog are loc și recoltarea probelor de gaz din atmosferă, prin simpla golire a acestor baloane. În cazul prezenței hidrogenului sulfurat, aerul de analizat se barbotează în prealabil printr-o soluție de hidroxid de potasiu 20%, în care acesta este reținut integral. În fiecare din probele de gaz astfel recoltate se introduc cu ajutorul unei pipete, 10 ml soluție alcalină de argentosulfamidobenzoat de sodiu (soluția reactiv), introducerea reactivului făcîndu-se prin tubul de sticlă lung; concomitent 10 ml gaz din balonul Erlenmeyer sînt evacuați în atmosferă prin tubul scurt.

După închidere, baloanele sînt introduse în baia termostat și agitate. Temperatura băii termostat a fost de 25°C.

La anumite intervale de timp, se scoate cîte o probă și se fotometrează. Drept probă-martor se utilizează soluția-reactiv. Măsurătorile fotometrice au fost efectuate la 420 nm.

În figura 1 este reprezentată dependența variației

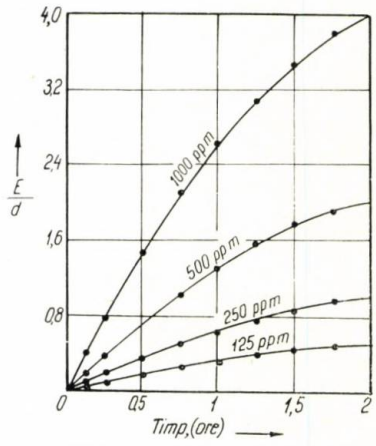


Fig. 1. Variația modulului de extincție în funcție de timp pentru concentrații date de oxid de carbon.

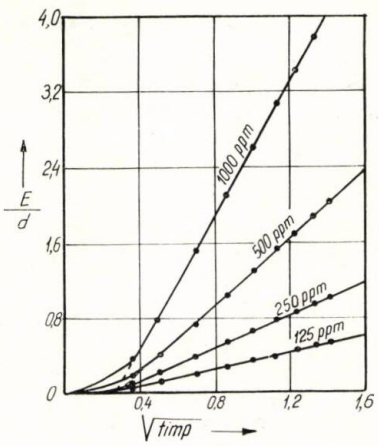


Fig. 2. Dependența modulului de extincție în funcție de rădăcina pătrată a timpului de agitare.

modulului de extincție $\left(\frac{E}{d}\right.$, E—extincția, d—grosimea de strat) a probelor în funcție de timp (ore), la diferite concentrații ale oxidului de carbon.

Pentru a urmări cinetica procesului, este avantajos să se exprime viteza de reacție pentru o anumită concentrație prin creșterea modulului de extincție în funcție de timp. Notînd cu E modulul de extincție, timpul cu t (ore), bazați pe considerente din teoria difuziei se poate scrie:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{k}{E} \tag{1}$$

după separarea variabilelor și integrare rezultă:

$$E^2 = 2\ k \cdot t \tag{2}$$

$$\text{respectiv: } E = K'\sqrt{t} \tag{3}$$

În relația (3) K' este o constantă care este în funcție de concentrația C, de suprafața de contact S, de coeficientul de difuzie D și de temperatură $t°$, adică:

$$K' = f\ (C,\ S,\ D,\ t°) \tag{4}$$

Menținînd constanți toți acești parametri, variația lui E în funcție de timp este descrisă de relația (3).

Cum singurul parametru variabil din relația (4) este concentrația, înseamnă că variațiile lui K' se vor datora în exclusivitate modificării concentrației.

Făcînd reprezentarea în coordonate $\frac{E}{d}$ și $\sqrt{t}$, se observă că după 7 min, pentru concentrații date de oxid de carbon, panta curbelor nu se mai schimbă și ele se liniarizează perfect după cum reiese din figura 2.

Din considerente matematice simple, se deduce ecuația acestor drepte care vor trece prin origine. Ecuația este de forma:

$$\frac{E}{d} = a\ (\sqrt{t} - \sqrt{t_a}) \tag{5}$$

în care a este panta dreptelor, $\sqrt{t_a}$ reprezintă punctul de intersecție a dreptelor cu abscisa, care în condiții experimentale date are întotdeauna aceeași valoare.

Reprezentarea grafică a $E/d \cdot t_c$ în funcție de concentrația în oxid de carbon (unde $t_c = \sqrt{t} - \sqrt{t_a}$ în care $\sqrt{t}$ reprezintă valoarea radicalului din timpul scrus în ore de la începutul pînă la sfîrșitul agitării probei) a permis trasarea curbei de etalonare reprezentată în figura 3, care servește la determinarea concentrației în oxid de carbon a probelor cu concentrații necunoscute.

Analizele de control (în număr de 10) efectuate pentru o concentrație cunoscută de 100 p.p.m., la o durată de agitare de 30 min, au dat valori cuprinse între 97,2 și 101,2 p.p.m., cu o medie aritmetică de 99,3 p.p.m., dispersia de selecție 0,915 s^2, eroarea medie pătratică a unei determinări 0,953 s, eroarea medie pătratică a mediei de selecție 0,301 ($s_{\bar{x}}$), iar eroarea relativă nu a depășit 2,8%.

În ceea ce privește durata timpului de analiză, aceasta a putut fi redusă la numai 10 min pentru concentrații superioare sau egale cu 50 p.p.m., iar în două ore, care este, de altfel, durata maximă a unei analize, folosind cuve adecvate, pot fi determinate chiar 5 p.p.m.

Cum creșterea modulului de extincție este proporțională cu $\sqrt{t}$, mărirea timpului de agitare peste două ore nu aduce un cîștig considerabil în ceea ce privește creșterea sensibilității determinării; de altfel, după un timp de agitare de 4 ore legea propusă nu mai este respectată.

Curbele de etalonare sînt valabile pentru condițiile în care au fost trasate. Menținînd constanți toți parametrii (volumul probei de gaz, volumul de reactiv, viteza de agitare și temperatura), panta dreptelor nu se modifică. Modificarea oricăruia dintre parametri atrage după sine necesitatea efectuării unor noi curbe de etalonare.

Determinarea concentrațiilor de oxid de carbon are loc într-un domeniu de concentrație cuprins între 5 și 2500 p.p.m.

Metanul și omologii nu deranjează determinarea. Bioxidul de sulf și oxizii de azot nu produc perturbații. Hidrogenul fosforat, arseniat și stibiat, datorită faptului că reduc reactivul, trebuie să nu fie prezenți. Problema eliminării interferențelor cauzate

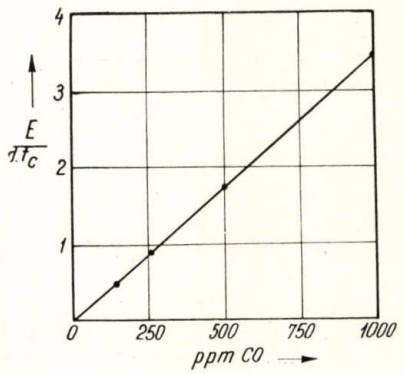


Fig. 3. Reprezentarea pantelor dreptelor din figura 2 în funcție de conținutul în oxid de carbon al probelor.

de hidrogenul fosforat, arseniat și stibiat va face obiectul unei noi comunicări. În acest caz, soluția alcalină de argentosulfamidobenzoat de sodiu va fi utilizată mai întîi la eliminarea acestor interferențe și apoi la determinarea oxidului de carbon.

Concluzii

A fost elaborată o metodă cinetică de mare sensibilitate, care permite determinarea concentrațiilor de oxid de carbon în aer într-un domeniu de concentrație cuprins între 5 și 2500 p.p.m.

S-a reușit liniarizarea curbelor care redau variația absorbției de lumină a reactivului în funcție de timp.

Reprezentarea grafică a pantelor dreptelor pentru diferite concentrații face posibilă determinarea conținutului în oxid de carbon al probelor necunoscute.

În condiții date (volum al probei, volum de reactiv, viteză de agitare, temperatură), panta dreptelor nu se schimbă. Modificarea acestor parametri aduce după sine necesitatea efectuării unei noi etalonări.

Agitarea mecanică a probelor are influență favorabilă asupra vitezei de reacție.

Metoda propusă este simplă, sensibilă, reactivii sînt ușor accesibili și se pretează bine la determinări în serie.

Bibliografie

1. Smaller, B., Hall, F. J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**, 1944, p. 64.
2. Kohn-Abrest, E., Precis de Toxicologie, Doin, Paris, 1955.
3. Fabre, R. Toxicologie des Gaz, Hermann, Paris, 1935.
4. Bourbon, P., Chimie et Industrie., **92**, nr. 1, 1964, p. 17.
5. Gray, H. C., Sandiford., Analyst., **71**, 1946, p. 107.
6. Manchot, W., Gall, H., Ber. dtsch. chem. Ges., **58**, 1925, p. 2175.
7. Sheperd, M., Analyt. Chem. **17**, 1947, p. 77.
8. Sheperd, M., Schuhmann, S., Kilday, V. M., Analyt. Chem. **27**, 1955, p. 380.
9. Beckman, O. A., McCullough, D. J., Crane, A. R., Analyt. Chem., **20**, 1948, p. 674.
10. Manchot, W., Lehman, G., Ber. dtsch. Chem. Ges., **64**, 1931, p. 1261.
11. Burianec, Z., Burianova, J., Coll. Czech. Chem. Comm., **28**, 1963, p. 2895.
12. Ciuhandu, G., Studii și Cercetări chim. Acad. R.P.R., 3—4 1955, p. 243.
13. Simonescu, T. și Rusu, V., Date nepublicate.
14. Ciuhandu, G., Giuran, V., Z. Analyt. Chem., **159**, 1958, p. 250.
15. Ciuhandu, G., Ceaușescu, D., Facsko, G., Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., **1**, 1957, p. 79.
16. Ciuhandu, G., Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., 3—4, 1956, p. 189.
17. Ciuhandu, G., Z. Analyt. Chem., **155**, 1957, p. 321.
18. Ciuhandu, G., Z. Analyt. Chem., **161**, 1958, p. 345.
19. Ciuhandu, G., Krall, G., Rev. Chim. (București). nr. 9, 1959. p. 531.
20. Ciuhandu, C., Chicu., A., Z. analyt. Chem., **263**, 1973, p. 331.
21. Ciuhandu, G., Rusu, V., Diaconovici M., Z. Analyt. Chem., **208**, 1965, p. 81.
22. Ciuhandu, G., Krall, G., Giuran, V., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **28**, 1961, p. 171.
23. Levaggi, A. D., Feidstein, M., Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., **25**, 1964, p. 64.
24. Ciuhandu, G., Rusu, V., Rev. Chim. (București). nr. 11—12, 1965, p. 601.
25. Ciuhandu, G., Rusu, V., Anal. Univ. Timișoara. Ser. St. Fiz-Chimie., VII-2, 1969, p. 147.
26. Ciuhandu, G., Bockel V., Chem. Analyt., **52**, 1970, p. 525.
27. Bock, R., Bockholt, B., Z. analyt. Chem., **260**, 1972, p. 274.
28. Rusu, V., A III-a Conferință Națională de chimie analitică, Brașov-România, 22—26 sept. 1971, **III**, p. 243.

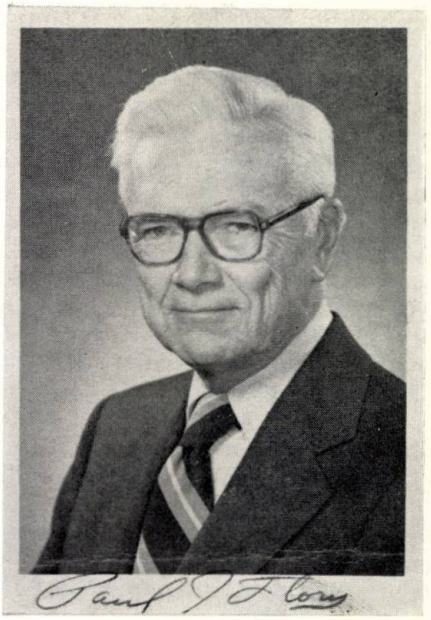
Anuarul industriei chimice britanice

Anuarul industriei chimice (Chemical Industry Directory) Ed. Benn Brothers, Londra, 430 pag.

Împărțit în 13 secțiuni, acest anuar al industriei chimice britanice conține: numele și adresele firmelor chimice; enumerarea produselor lor; numele principalilor conducători; numărul de salariați; filialele naționale și externe; întreprinderile de engineering; negocianții de produse chimice; constructorii și furnizorii de echipament; organizațiile profesionale, comerciale și administrative; asociațiile de cercetare industrială; universitățile și celelalte unități de învățămînt; consiliile și un repertoriu alfabetic „Who's Who?"; un ghid al clienților; mărcile de fabricație etc.

Premiul Nobel 1974 pentru chimie

PAUL JOHN FLORY



Premiul Nobel pentru chimie pe 1974 a fost conferit lui P. J. Flory de la Universitatea Stanford, „pentru realizările fundamentale teoretice, cît și experimentale, în chimia fizică a macromoleculelor''. Flory devine astfel al patrulea laureat al Premiului Nobel, citat pentru studiile sale privind în principal polimerii sintetici înalți. Predecesorii săi au fost Herman Staudinger (1953), Karl Ziegler (1963) și Giulio Natta (1963). Într-o anume privință noul premiu reamintește și de contribuția lui Staudinger la dezvoltarea științei macromoleculelor, termen care, de altfel, îi aparține. Flory, cercetător în chimia fizică, a considerat ca definitiv admis principiul de bază al teoriei structurii elaborate de Staudinger conform căreia macromoleculele sînt constituite dintr-un număr foarte mare de atomi legați mai degrabă prin legături covalente obișnuite, decît prin niște „valențe parțiale'' sau „forțe secundare'', și astfel proprietățile fizice și chimice ale sistemelor macromoleculare nu prezintă structuri „sui generis'', ci structuri cognoscibile, supuse legilor termodinamicii cineticii și mecanicii statistice în aceeași măsură ca materia nepolimeră. Cu greu poate fi redată, într-o prezentare atît de scurtă, importanța lucrărilor lui Flory în dezvoltarea științei polimerilor. Exemplele din acest articol sînt alese arbitrar. Există puține domenii în cadrul acestei discipline care să nu fi fost promovate și îmbogățite prin eforturile sale. Multe din principiile elaborate de el și-au găsit aplicare nu numai în chimia fundamentală, ci și în chimia industrială și biologică.

Cartea sa *Principii ale chimiei polimerilor* (Cornell University Press, 1953) a constituit, timp de peste 20 de ani, cartea de căpătîi a cercetătorilor din această ramură a chimiei, și continuă să fie folosită și astăzi.

P. J. Flory și-a început activitatea de cercetător la Du Pont în Willmington, Delaware în grupul de cercetare al lui Wallace H. Carothers, inventatorul nylonului și al altor materiale sintetice, fapt care a

Născut la 19 iunie 1910 în Sterling, Illinois, S.U.A., Paul J. Flory a studiat la Manchester College, Indiana (1931), iar doctoratul în chimie fizică l-a luat în 1934 la Ohio State University. A ocupat, pe rînd, funcțiile de cercetător la E.I. Du Pont de Nemours & Co (1934—1938), Universitatea din Cincinnati (1938—1940), la Laboratorul Esso, Standard Oil Co., (1940—1943), și apoi de șef de secție, la Laboratoarele de cercetări Goodyear Tire & Rubber Co., (1943—1948). Din 1948 își începe cariera didactică la Universitatea Cornell ca profesor, unde funcționează pînă în 1956, cînd este numit director al cercetării la Institutul Mellon (1956—1961); trece apoi la Universitatea din Stanford, California, între 1969—1971 fiind decanul Facultății de chimie. Este deținătorul a peste 20 de premii și titluri dintre cele mai prestigioase ale vieții științifice americane, dintre care citățm doar ultimele distincții: Medalia Priestley a Societății americane de chimie (1974), Medalia Gibbs a Filialei din Chicago a Societății americane de chimie, (1973), Premiul pentru Excelență în Chimie, oferit de Compania Carborundum (1971) etc. Flory a făcut parte în două rînduri și din conducerea Societății americane de chimie (1948—1950; 1959—1963). Este membru al Academiei Naționale de Științe a S.U.A. (din 1963) și al altor societăți științifice: American Physical Society, American Academy of Arts and Sciences, American Association for the Advancement of Science, National Research Councel din S.U.A. și American Philosophical Society (din 1973).

contribuit în mod hotărîtor la formarea sa profesională.

Formarea unui polimer de condensare de tipul nylonului implică repetarea în lanț a unei reacții simple: condensarea unei grupe aminice cu o grupă carboxilică din care rezultă o amidă. Atunci cînd, pentru prima oară Flory a ajuns să considere distribuția speciilor moleculare ca rezultînd dintr-o reacție de acest tip, domina concepția că reactivitatea unei anumite grupe funcționale se atenuează atunci cînd aceasta se află într-o moleculă foarte mare. Flory, elaborînd o metodă de prelucrare statistică directă a distribuției speciilor moleculare, a adoptat un punct de vedere diferit și a arătat că reactivitatea în condiții date (solvent, temperatură, presiune și concentrație) depinde în principal numai de configurația locală și nu de lungimea totală a moleculei. Primele rezultate nu au convins, dar Flory s-a menținut pe poziție și îndreptînd greșelile de interpretare din trecut a oferit interpretări cinetice indiscutabile. Formula distribuției ce a rezultat este frumoasă și simplă: numărul lanțurilor cu X legături descrește exponențial cu X. Această „cea mai probabilă distribuție", cum a numit-o Flory, rămîne regula care adesea descrie produsele polimerice actuale. Metodele de determinare directă a distribuției pe lungimi de lanțuri, publicate în 1936, erau inexacte și greoaie, dar actualele tehnici cromatografice au furnizat multe dovezi concludente în acest sens.

După moartea prematură a lui Carothers, în 1937, Flory s-a mutat la Universitatea din Cincinnati, dar nu înainte de a fi adus o altă contribuție fundamentală la cunoașterea mecanismului de polimerizare. Revizuind aspectele cinetice ale polimerizării olefinelor, el a subliniat necesitatea includerii mecanismului de transfer de lanț prin care un macroradical în creștere activă extrage un atom dintr-o altă moleculă, transferînd centrul de activitate și încheindu-și astfel propria sa creștere. Importanța practică a reacției de transfer de lanț în controlul multor procese industriale de polimerizare, inclusiv a proceselor de fabricare a cauciucurilor sintetice americane în cursul celui de al doilea război mondial, a fost uriașă.

La Cincinnati, Flory a extins teoria statistică bazată pe principiul „reactivității egale" la reacțiile de policondensare, în care participă molecule cu peste două grupe funcționale și conduc la formarea structurilor ramificate. Analog proceselor de ramificare în lanț ce duc la explozii chimice sau nucleare astfel de sisteme conduc la formarea unor adevărate rețele macroscopice, ele apărînd cu precizie în punctul critic al reacției prevăzut de teoria lui Flory. Ecuațiile lui Flory sau dezvoltările elaborate de alții sînt aplicate frecvent nu numai în chima polimerilor sintetici, dar și în reacțiile antigen-anticorp din sistemele biologice, precum și în chimia oxizilor anorganici hidratați. Mai mult decît atît, modele asemănătoare au fost adoptate în analiza teoretică a structurii apei și a asocierii moleculelor în vaporii condensați.

În 1941, savantul se mută în Laboratoarele Esso unde perspectivele activității de cercetare erau mai ample. Aici el a început o activitate experimentală și teoretică în două domenii care i-au reținut atenția pînă în prezent: proprietățile termodinamice ale soluțiilor de polimeri și structuri elastice similare cauciucului. Faimoasa formulă Flory — Huggins sau formula „volum — fracție" pentru entropia de amestec a unei soluții de polimeri, dedusă independent și practic simultan, anunțată de către Flory și Maurice Huggins, datează din această perioadă. Acestă formulă, devenită acum clasică, joacă un rol analog cu cel al ecuației stării gazelor reale a lui van der Waals, deoarece — deși aproximativă — conține elementele esențiale și, în general, conduce previziuni calitative demne de încredere.

În următoarea perioadă de activitate la Goodyear în Akron, Ohio, Flory a continuat studiile sale asupra elasticității cauciucului și a inițiat cercetările asupra curgerii soluțiilor vîscoase și a topiturilor de polimeri. În această perioadă interesul său pentru știința aplicată a polimerilor a atins apogeul.

În 1949, Flory duce la sfîrșit lucrarea sa de pionierat privind binecunoscutul „efect al volumului exclus" asupra căruia Werner Kuhn atrăsese atenția cu 15 ani în urmă. Dezvoltînd o teorie a „cîmpului mediu", cu aplicare largă și astăzi, Flory a arătat că, exceptînd anumite situații pe care le denumește stări „theta", efectul net al volumului exclus nu face să dispară efectul celorlalte forțe. Într-un solvent potrivit o macromoleculă nu numai că se extinde la o dimensiune medie mai mare decît în altă situație dar și raportul numeric dintre masa moleculară și raza medie efectivă se abate de la regula rădăcinii pătrate, valabilă dacă s-ar ignora toate celelalte interacțiuni.

Pentru Flory acest aspect a însemnat un mare cîștig teoretic care i-a permis să-și îndrepte atenția asupra interpretării viscozității soluției de polimeri și apoi să elaboreze împreună cu L. Mandelkern și H. Scheraga, o metodă de prelucrare matematică a vitezelor de sedimentare în procesul de ultracentrifugare. Datele obținute au condus la o metodă de determinare foarte precisă a greutăților moleculare ale macromoleculelor.

În cartea sa *Mecanica statistică a moleculelor în lanț* (Interscience, New York, 1969) Flory a redat o mare parte din materialul matematic și experimental, rezultat pe parcursul anilor. Eforturile de investigare ale lui P. J. Flory acoperă actualmente un vast domeniu al chimiei polimerilor, preferințele sale îndreptîndu-se cu precădere către rezolvarea teoretică a problemelor ridicate de producția industrială.

Rezultatele obținute pînă acum confirmă atît intuiția sa de neegalat în pătrunderea esenței fenomenelor, cît și o excepțională capacitate de sinteză dublă care lasă să se întrevadă posibilitatea multor soluții surprinzătoare în viitor.

Prezentare bazată pe materialul indicat de prof. Paul J. Flory la solicitarea „Revistei de chimie", material apărut în „Science", vol. 186, 1974.

Învățămînt — cercetare — producție

A învăța cercetînd și producînd

Profesor dr. docent **ION V. NICOLESCU**
Șef de catedră la Institutul de chimie
București

Programul Partidului Comunist Român, recent adoptat la Congresul al XI-lea, definește în mod creator politica partidului în domeniul învățămîntului superior și al cercetării științifice... „învățămîntul superior va continua să se dezvolte puternic, asigurînd satisfacerea deplină a necesităților de cadre pentru toate sectoarele activității economico-sociale. O atenție deosebită se va acorda îmbinării strînse a învățămîntului superior cu activitatea productivă și științifică. Întregul proces de pregătire în școlile superioare trebuie astfel organizat încît profesorii și studenții să participe atît la activitatea de învățămînt, cît și la cercetare și producție, facultățile devenind puternice centre de învățămînt, cercetare, producție, capabile să aducă o contribuție însemnată la dezvoltarea generală a societății..."

Această concepție revoluționară și novatoare, exprimată de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretarul general al Partidului, prin triada „învățămînt — cercetare — producție" fundamentează direcțiile principale de dezvoltare a școlii universitare românești, de pregătire a specialistului polivalent, capabil să descopere „noul", să promoveze progresul.

Aplicată la nivel universitar, această concepție revoluționară se traduce prin faptul că integrarea învățămîntului cu cercetarea și producția se va realiza ca un proces unitar, activitățile de cercetare, proiectare și producție se vor desfășura ca un tot organic, închegat, și nu paralel cu învățămîntul.

Astfel, procesul de învățămînt devine un „proces complex educativ și formativ", fără să-și piardă importanța sau prioritatea, din contră, procesul de învățămînt devine cu adevărat o necesitate și o funcție socială.

A învăța cercetînd și producînd înseamnă a îmbina teoria și practica organizării învățămîntului superior din țara noastră. În perspectiva apropiată, facultățile trebuie să devină centre puternice de învățămînt, cercetare, producție. Această activitate complexă necesită o bază organizatorică corespunzătoare, care nu mai poate fi asigurată exclusiv de către unitățile Ministerului Educației și Învățămîntului.

În modul acesta se justifică conceptul cooperării și al dublei subordonări a instituțiilor de învățămînt superior ministerelor economice și institutelor centrale de cercetări.

Această necesitate a fost din nou confirmată la Conferința cadrelor și activului de partid din învățămîntul superior din noiembrie 1974 în cuvîntarea tovarășului Nicolae Ceaușescu „... este necesar ca ministerele să acționeze pentru o mai bună integrare a activității productive din învățămînt cu cea din centrale și întreprinderi, asigurînd baza materială, aprovizionarea, tot ce este necesar pentru desfășurarea producției".

În acest cadru general se plasează și învățămîntul chimic superior din țara noastră, învățămînt cu o veche și apreciată activitate.

Cadrele didactice, studenții, conducerile facultăților de chimie și-au însușit cu deplină satisfacție și cu simț de răspundere ideile novatoare, care decurg din noua concepție de organizare a învățămîntului superior.

Cu tot curajul, dar și cu prudență creatoare, specifică profesorului de tip nou, care răspunde de educarea și pregătirea profesională a generațiilor viitoare de specialiști și cetățeni, s-a și realizat o integrare parțială a procesului de învățămînt cu cercetarea și producția și s-a început o activitate multilaterală de restructurare și adaptare a planurilor de învățămînt și a programelor analitice, cursurilor și lucrărilor practice, astfel încît să răspundă cît mai bine sarcinilor și cerințelor de viitor.

În deplin acord și cu sprijinul Ministerului Industriei Chimice și al conducerii Institutului central de cercetări chimice, s-au elaborat planuri concrete de integrare a cercetării cu producția, iar în cadrul facultăților au început să funcționeze microunități de producție. Fără să intrăm în amănunte, dacă ne referim numai la Institutul de chimie nou înființat și care funcționează în cadrul Institutului Politehnic din București, putem menționa că studenții și cadrele didactice lucrează zilnic la microproducția unor substanțe organice și anorganice de sinteză, a unor produse specifice analizei chimice, în ateliere de proiectare, de tehnologie electrochimică, cît și în ateliere unde se confecționează aparatură de sticlă și utilaje de laborator.

Se lucrează la organizarea unui laborator central pentru cercetarea și controlul calității catalizatorilor industriali și la proiectarea unei unități de producție, cercetare-pilot și proiectare, care să asigure condiții optime de integrare a studenților.

Efortul principal se va îndrepta spre realizarea unei producții de bunuri materiale, rezultată din cercetări proprii ale cadrelor didactice și studenților din facultățile institutului, cît și spre elaborarea unor tehnologii noi sau perfecționate din planul de dezvoltare a unităților chimice industriale.

De un sprijin deosebit, pentru orientarea și directivarea activității de integrare a cercetării cu producția din instituțiile de învățămînt chimic superior, sînt direcțiile principale ale cercetării pentru perioada 1976—1980, definite de tovarășa academician dr. ing. Elena Ceaușescu cu ocazia lucrărilor Congresului al XI-lea al P.C.R., și anume:

— obținerea de noi tipuri de cauciuc poliizoprenic, polibutadienic și terpolimeri;

— obținerea de noi fire și fibre sintetice cu caracteristici superioare, precum și obținerea de noi sortimente de rășini și mase plastice;

— producerea de monomeri și intermediari de mare tonaj, bisfenol, alcool furfurilic, propenoxid;

— elaborarea de procedee de hidrocracare și hidrofinare a uleiurilor;

— producerea de noi coloranți, noi medicamente și biostimulatori;

— se va dezvolta și diversifica producția de pesticide în vederea satisfacerii cerințelor agriculturii;

— se vor crea noi sortimente de îngrășăminte, în special organominerale;

— o atenție deosebită va fi acordată elaborării de noi tipuri de catalizatori necesari industriei chimice;

— se va acorda, de asemenea, o atenție deosebită valorificării zăcămintelor de titan și zirconiu, sulf nativ din Căliman, săruri de potasiu din Tazlău, precum și a șisturilor bituminoase;

— totodată, se vor intensifica cercetările pentru obținerea de metale rare, pure și extrapure, necesare dezvoltării industriei electrotehnice, electronice și nucleare.

Acest program prioritar, complex și bine precizat, va necesita organizarea în colective mixte a unor ample cercetări de sinteză și de inginerie chimică, care să asigure elaborarea de tehnologii și procese industriale.

Urmărind continuu și cu atenție relațiile de interdependență dintre calitatea specialiștilor, concepția și organizarea cercetării, valorificarea rezultatelor în producția de bunuri materiale și conducerea producției, vom asigura creșterea aportului școlii noastre superioare la dezvoltarea cercetării, la impulsionarea progresului tehnic, la îndeplinirea și depășirea planurilor de producție.

Astfel triada „învățămînt-cercetare-producție" va deveni o realitate constructivă și de mare eficiență.

cronică

Al treilea simpozion internațional privind fabricarea sodei

Între 7 și 9 oct. 1974, în R. P. Bulgaria, la Varna, în Casa internațională a oamenilor de știință „Fr. Joliot Curie", s-a desfășurat cel de-al III-lea Simpozion internațional privind fabricarea sodei.

La simpozionul organizat de Uniunea tehnico-științifică a industriei chimice, în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice, Institutul de chimie și tehnologie din Sofia și Comitetul pentru știință, tehnică, progres și învățămînt din R. P. Bulgaria, au participat delegați din R. P. Bulgaria, U.R.S.S., R. D. Germană, R. P. Polonă, R. S. România, R. S. Cehoslovacă, R. F. Germania, Franța, India, R. S. F. Jugoslavia.

Tematica simpozionului s-a axat pe următoarele probleme: materii prime pentru fabricarea sodei; direcțiile de bază ale desăvîrșirii tehnologiei și utilajelor tehnologice pentru procesul de fabricare a sodei; utilizarea deșeurilor rezultate de la fabricarea sodei.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de Gheorghi Pancov, ministrul industriei chimice din R. P. Bulgaria.

În continuare au fost prezentate 38 de lucrări, dintre care se menționează:

R. P. Bulgaria

Filiala din Varna a Centrului de cercetări din industria chimică (T.N.I.R.D. pri D.S.O.)

— „Utilizarea soluțiilor reziduale de la fabricarea sodei calcinate", autor I. Belcev. În referat s-a arătat posibilitatea utilizării unei părți din leșia finală pentru prepararea laptelui de var.

— „Căldura specifică a carbonatului de sodiu în sisteme disperse", autori I. Belcev și S. F. Shigrad, un studiu în care se completează datele existente în acest domeniu.

— „Creșterea concentrației varului activ în suspensii cu calcar", autori I. Belcev, D. Ivanov, N. Petcov ș.a. Cercetătorii au determinat existența unui anumit potențial la care coagularea crește rapid și care corespunde la o concentrație de circa 5% ioni de clor în soluție.

— „Încercări pentru estimarea cantității de oxigen dizolvat în lichidul de la coloanele de carbonatare, la diferite concentrații ale gazelor", autori B. Dascalov și P. Lechev. Rezultatele obținute prin metoda propusă de autori servesc la stabilirea consumului de sulfură ce trebuie introdusă în fabricarea sodei.

— „Reducerea coroziunii în secțiile de distilare din fabricarea sodei, prin introducerea clorurii feroase în sistem", autori B. Dascalov, P. Lechev, J. Milevsca ș.a. S-a stabilit că utilizarea clorurii feroase în sistem este mai avantajoasă decît alți reactivi pentru legarea oxigenului dizolvat în leșia de filtru de la fabricarea sodei. Rezultatele au fost aplicate industrial la Combinatul chimic „Karl Marx" din Devnia.

— „Încercări pentru adaptarea construcției cuptorului de calcinare a calcarului în funcție de încărcătură și de proprietățile fizico-chimice ale calcarului de la Devnia", autor P. Lechev.

— „Teoria carbonatării saramurii amoniacale din industria sodei", autori P. Lechev și G. Russeva. S-a determinat o formulă care redă dependența dintre concentrațiile în amoniac legat, clor, amoniac total, gradul de carbonatare a sistemului și concentrațiile altor compuși la ieșirea din coloană și care poate fi folosită pentru lucrările de analiză de la coloanele de carbonatare din industria sodei.

Institutul pentru tehnologie chimică din Sofia

— „Experimentarea procesului de carbonatare pe coloane cu talere și cu sită fără preaplin", autori V. Gochev și K. Zhechev. Într-o coloană cu talere și sită, cercetătorii au efectuat diferite încercări pentru carbonatarea saramurii amoniacale, utilizînd gaze concentrate în bioxid de carbon (peste 98% CO_2) și determinînd caracteristicile cristalelor de bicarbonat obținute.

— „Studiul sistemului NH_4Cl—$NH_4H_2PO_4$—$(NH_4)_2HPO_4$—H_2O în vederea obținerii îngrășămintelor complexe pornind de la leșia de filtru din fabricarea sodei", autor I. Grancharov.

— „Politerma de solubilitate a sistemului NH_4Cl—$(NH_4)_2HPO_4$—H_2O", autori I. Grancharov și N. Gochev.

— „Metodă pentru obținerea îngrășămintelor complexe și a sodei calcinate cu utilizarea completă a clorurii de sodiu", autori I. Grancharov, V. Gochev și Y. Pelovschi. Se propune un procedeu nou de obținere a sodei calcinate și a îngrășămintelor complexe cu utilizarea completă a clorurii de sodiu.

U. R. S. S.

Ministerul Industriei Chimice

— „Rezistența la coroziune a materialelor metalice folosite în fabricarea sodei calcinate și a produselor sodice", autor A. K. Gorbachev. În referat se prezintă un studiu pentru determinarea rezistenței la coroziune a metalelor sau a utilajelor folosite la fabricarea sodei calcinate, a sodei caustice, a clorurii de calciu și a clorurii de amoniu.

— „Utilizarea substanțelor active de suprafață și a floculanților pentru purificarea soluțiilor în fabricarea sodei", autor V. P. Kicianov. Prin folosirea diferitelor substanțe active de suprafață și a floculanților, autorul a reușit să reducă conținutul de sulfat de calciu de la 0,9—1,0 D.N. la 0,35—0,4 D.N.

— „Metode de îmbunătățire a procesului de distilare în fabricarea sodei, folosite la Combinatul de sodă — Slaviansk", autori N. T. Moroz și I. I. Shkalorik. Folosind un complex de măsuri privind automatizarea procesului tehnologic, îmbunătățirea echipamentului proiectat și a aparatelor de măsură și control, prevăzute în schemă, autorii preconizează o creștere de 1,8 ori a capacității proiectate a instalației de distilare.

— „Proiectarea aparaturii de măsură și control, și soluțiile tehnologice prevăzute pentru uzinele de sodă", autori I. D. Zajtev, A. V. Semke B. M. Kovalev ș.a. S-au propus noi soluții tehnologice și noi aparate de măsură și control, ținînd cont de parametrii tehnologici și soluțiile constructive, astfel încît să se creeze posibilitatea conducerii sistematice a procesului de fabricare a sodei cu ajutorul unui calculator.

— „Probleme de bază în automatizarea fabricării sodei și a produselor sodice", autor A. V. Semke. Se prezintă noi soluții de automatizare în procesul de fabricare a sodei. Acestea au fost adaptate și pentru alte produse sodice, și anume: sodă caustică, clorură de calciu și altele.

— „Tendințe de bază în dezvoltarea tehnologiei și a aparaturii de măsură și control din procesele de fabricare a sodei", autor N.S. Starcikov. Discutînd numai procedeul amoniacal de fabricare a sodei, autorul reține următoarele tendințe de dezvoltare a producției: dezvoltarea tehnicii pentru reducerea cheltuielilor cu volumul de efluenți; utilizarea căldurii din lichidele de la distilare și din gazele de la cuptoare; dezvoltarea tehnologiei pentru injectarea în sol a clorurilor; valorificarea deșeurilor solide.

R. P. Polonă

Institutul de chimie anorganică — Glywice — Polonia

— „Metodă pentru evaluarea efectelor probabile aduse de automatizarea unităților individuale din procesul de fabricare a sodei" autor R. Bob.

— „Posibilități de introducere a varului solid și a varului hidratat în mixer (PLM)", autor Z. Szufarski. Se prezintă rezultatele obținute pe o instalație de laborator.

Uzina de sodă „Inowroclow" — Polonia

— „Utilizarea deșeurilor rezultate de la uzina de sodă în agricultură", autor C. Koczorovicz. Prin utilizarea în agricultură a deșeurilor de carbonat de calciu obținute de la secția de caustificare s-au obținut producții mult sporite, în special la grîu, cartofi și sfeclă de zahăr.

Universitatea „N. Kopernik" — Institutul de chimie Torun — Polonia

— „Obținerea sodei grele din catolit", autor G. Konczni. Se prezintă o metodă după care soda grea se obține prin reacția: $NaOH + NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 . H_2O$.

„Biprokvac" Krakov — Polonia

— „Aspecte referitoare la transportul pneumatic al sodei ușoare și dense",

autor F. Radon. Se prezintă avantajele sistemului pneumatic de transport al sodei, față de sistemele utilizate în prezent. În cazul sodei grele, transportul pneumatic nu distruge cristalele. Dintre sistemele de transport pneumatic, sistemul cu presiune este mai indicat decît cel cu vid.

R. S. România

Institutul politehnic — Iași și Combinatul de produse sodice — Govora.

— „Utilizarea bilanțurilor teoretice și reale pentru controlul procesului de carbonatare din industria sodei", autori C. Calistru, C. Leonte, L. Ifrim și I. Lazăr.

— „Contribuții la cercetarea echilibrelor proceselor de carbonatare din fabricarea sodei amoniacale", autori C. Calistru, C. Leonte, L. Ifrim și I. Nițu. Cercetînd echilibrele celor cinci componente din sistem, autorii au reușit să determine diferite relații care influențează gradul de transformare a sodiului. Aceste relații pot fi utilizate pentru mărirea randamentelor în industria sodei.

— „Cercetări privind posibilitățile de valorificare a carbonatului de calciu, deșeu rezultat de la fabricarea sodei caustice prin caustificare", autori C. Leonte, C. Calistru, L. Ifrim și I. Nițu. S-au cercetat posibilitățile de valorificare a carbonatului de calciu-deșeu pentru obținerea varului necesar la distilare sau caustificare. Totodată, s-au stabilit criterii și metode pentru caracterizarea precipitatului de carbonat de calciu și a varului obținut.

Institutul politehnic — București

— „Industria sodei calcinate și a produselor sodice din R.S.R.", autor A. Constantinescu. S-a prezentat evoluția producției de sodă calcinată și de produse sodice din R.S.R., realizată la uzinele de la Govora și Ocna Mureș, în perioada de după cel de-al doilea război mondial. În referat se arată că R.S.R. se situează în prezent printre cei mai mari producători de sodă din lume.

Combinatul de produse sodice — Ocna Mureș

— „Aspecte ale procesului de răcire în fabricarea sodei la C.P.S. — Ocna Mureș", autori V. Cordea și I. Ursu. S-a prezentat o tehnologie pentru tratarea apei de răcire poluate din punct de vedere biologic, provenită din rîul Mureș. Rezultatele au fost aplicate industrial.

IPROCHIM — București

— „Aspecte energetice din industria sodei", autor I. Grigoriu. Se prezintă unele preocupări în vederea depistării și reducerii pierderilor de energie din industria sodei.

R. D. Germană

Uzina de sodă „Karl Marx" — Bernburg — Stasfurt

— „Experimentarea folosirii gazelor naturale la cuptoarele de calcinare", autor D. Panzer. S-au obținut bune rezultate la înlocuirea în faza de calcinare a lignitului cu gaze rezultate prin gazeificarea combustibililor solizi.

— „Rezultatele obținute în industria sodei folosind compresoare cu șurub", autor E. Zott.

Uzina chimică — Stassfurt

— „Folosirea schimbătoarelor de căldură tubulare cu țevi din sticlă", autor W. Ringström. Au fost prezentate rezultatele obținute de uzina din Stassfurt, unde o parte din țevile metalice de răcire au fost înlocuite cu țevi din sticlă specială (tip boran-silicat).

R. S. Cehoslovacă

— „Sistemul de reglare de la faza de distilare a uzinei de sodă-Nestemițe", autor J. Valacek

R. F. Germania

Matthes și Weber G.M.B.H. — Duisburg

— „Folosirea centrifugelor pentru separarea bicarbonatului de sodiu în fabricile de sodă", autor A. Hoff. Specialiștii din uzină au construit o centrifugă continuă, care a fost testată pentru separarea bicarbonatului de sodiu, au întocmit estimări economice referitoare la costurile de producție și la investiții, iar rezultatele le-au comparat cu cele obținute în cazul în care se utilizează filtre rotative.

★

Discuțiile purtate pe marginea referatelor au fost deosebit de interesante, au permis o bună înțelegere a problemelor dezbătute și au constituit un util schimb de păreri între specialiști.

În cadrul ședinței de închidere a lucrărilor simpozionului s-a stabilit ca cel de-al IV-lea Simpozion de sodă să aibă loc în R. S. România, în anul 1976.

agendă

Simpozion internațional „Procese de separare prin membrane, schimb ionic și concentrare prin congelare în industria alimentară".

Simpozionul organizat sub auspiciile grupa de lucru „Alimente" din Federația europeană de inginerie chimică și Asociația internațională de știință și tehnologie alimentară, de către Asociația franceză STELA (Comité Français de Science, Technologie et Economie des Industries Alimentaires) și de către Société de chimie Industrielles, va avea loc între 13 și 14 mart. 1975 la Paris (Franța).

Informații: APRIA, M. Bragadir, 35 rue du Général Foy, F 75008, Paris (France).

Congres IUPAC

Uniunea internațională de chimie pură și aplicată (IUPAC) organizează cel de al 25-lea congres al său la Ierusalim, de la 6 la 11 iulie 1975.
Programul congresului prevede patru teme principale:

— chimie organică;
— chimie fizică;
— chimie medicală;
— chimie aplicată.

După congres, între 13 și 18 iulie, tot la Ierusalim va avea loc un simpozion internațional de macromolecule.

Informații: Organizing Committee XXVth IUPAC Congres, P.O. Box 983, Ierusalim

---

Conferință internațională: polimeri modificați — preparare și proprietăți.

Între 1 și 4 iulie 1975 va avea loc la Bratislava R. S. Cehoslovacă (CSSR) un simpozion cu privire la polimeri modificați. Această manifestare — organizată de Institutul de polimeri al Academiei de științe slovace în colaborare cu Secția de macromolecule a Societății de chimie slovace și cu Departamentul de materiale plastice și fibre al Politehnicii slovace — are drept teme:

— procese chimice și fizice de modificare a structurii moleculare și supermoleculare a polimerilor preformați;
— proprietățile polimerilor modificați atît în stare solidă, cît și în soluție.

Informații: Dr. A. Romanov, Polymer Institute, Slovak Akademy of Sciences, Dubravská cesta, 809 34 Bratislava (CSSR).

Simpozion cu privire la chimia compușilor heterociclici

Societatea de chimie cehoslovacă și Societatea de chimie slovacă organizează pentru 7—11 iulie 1975, la Bratislava (CSSR) un simpozion cu tema „chimia compușilor heterociclici"

Informații: Vth Symposium on the Chemistry of Heterocyclic Compounds, Dept. of Organic Chemistry, Slovak Technical University, 880 37 Bratislava/ CSSR.

Conferința internațională: „Colloid and Surface Science"

Între 15 și 20 sept. 1975 se va ține la Budapesta (R. P. Ungară) o conferință internațională cu privire la știința coloizilor și a suprafețelor.

Informații: Prof. E. Nolfram, Dep. of Colloid Science, Loránd Eötvös University, H-1088, Budapest/ R. P. Ungară, Puşkin u. 11—13.

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

O problemă acută — prețurile

Prețurile materiilor prime și, în funcție de acestea, cele ale produselor finite constituie în industria chimică pe plan mondial una dintre cele mai acute probleme. Dacă pînă în anul 1973, prețurile produselor chimice în general au marcat tendințe de scădere sau de menținere, ca efect al introducerii unor noi tehnologii de fabricație, care au permis ca nivelul de prețuri în industria chimică să nu crească în aceeași proporție ca în alte sectoare industriale, în anul 1973, ca urmare a majorării masive a prețului țițeiului, al fosfaților naturali și al altor materii prime de bază, produsele chimice au cunoscut un nivel de preț foarte ridicat, care a frînat practic posibilitățile de utilizare a acestor produse în alte sectoare. Aceste prețuri de vîrf nu au putut fi, însă, menținute, în luna septembrie apărînd o tendință netă de scădere a nivelului de preț, în special la produsele petrochimice. Astfel, în Anglia prețul amestecului de xileni bruți a scăzut cu 8%, iar prețul stirenului monomer este de sub 550 $/t în Europa de Vest și de circa 500 $/t în Japonia. Prețul benzenului variază între 300 $/t în S.U.A. și 350 $/t la Rotterdam, în Olanda. Anhidrida ftalică se mai vinde încă pe piața vest-europeană cu 420—450 $/t, ca urmare a prețului ridicat al ortoxilenului, însă noile contracte încheiate în această etapă sînt sub acest nivel de preț. Consumatorii de ortoxilen fac presiuni asupra producătorilor oferind în jur de 250 $/t față de prețurile de vîrf de la sfîrșitul semestrului I/1974, cînd ortoxilenul se vindea cu 330—340 $/t. Compania British Petroleum a oferit ortoxilen la 280 $/t, fără ca acest nivel de preț să satisfacă pe consumatori. Cu paraxilenul, folosit la fabricarea dimetiltereftalatului, și respectiv a fibrelor poliesterice, se petrece o situație similară. Prețul de 500 $/t cu care s-a contractat paraxilenul începe să fie contestat de mulți beneficiari care nu-l mai pot accepta, întrucît nu pot obține prețuri corespunzătoare majorate la fibre poliesterice.

Un caz reprezentativ în acest sens îl constituie fenolul. Față de prețul de 700 $/t atins anterior, în prezent se oferă în mod curent la 300 $/t și s-au încheiat contracte și la 230—240 $/t. În situația unor astfel de prețuri, ce prezintă o fluctuație atît de mare în perioade de timp atît de scurte, mulți producători și consumatori își pun întrebarea cît va mai dura această perioadă de instabilitate a prețurilor. O serie de specialiști din străinătate apreciază că, în primăvara anului 1975, va începe o situație de stabilizare a nivelului de prețuri. Nu același lucru, afirmă specialiștii, se va întîmpla în industria de îngrășăminte, unde prețurile nu sînt în scădere, deși agricultorii au început să refuze, atît în S.U.A., cît și în țările Americii Latine, îngrășămintele, datorită prețurilor extrem de ridicate la care se oferă. Astfel, ureea, oferită la 330 $/t într-o serie de țări din zonele amintite, precum și din Asia de Sud-Est, a fost refuzată la contractare. Într-o situație similară se află și îngrășămintele fosfatice. În țările vest-europene nu se poate vorbi în prezent de prețuri unitare la îngrășămintele chimice. Prețurile cele mai mari se practică în prezent în R. F. Germania și Olanda, urmate de Belgia și Anglia. În Franța, în prezent îngrășămintele chimice se comercializează cu cele mai reduse prețuri dintre cele practicate în țările Pieței Comune. Marile societăți producătoare de produse chimice din țările vest-europene și, în special, cele axate pe petrochimie, alarmate de acest fenomen al fluctuației rapide și nejustificate a prețurilor materiilor prime, au elaborat ample studii de oportunitate în legătură cu dezvoltarea în perspectivă a producției de mase plastice, fire și fibre sintetice și cauciucuri sintetice. Dintre acestea, studiul întocmit de compania engleză ICI a fost dat publicității. Din acest studiu se desprind următoarele concluzii:

— Cu toată creșterea prețului, cele trei principale materiale plastice, și anume polietilena, polipropilena și policlorura de vinil nu vor deveni mai puțin competitive față de materialele pe care le înlocuiesc (lemnul, metalele, sticla și hîrtia).

— La o creștere a prețului țițeiului brut cu 300% (fapt ce a avut practic loc în ultimele 12 luni), se estimează următoarele creșteri de prețuri la produsele petrochimice:

— benzina de piroliză	+400%
— etilena	+200%
— polietilena granule	+100%
— polietilena folii	+ 50%
— polietilena saci	+ 30%
— polietilena conducte	+ 40%
— clorura de vinil	+ 90%
— PVC granule	+ 50%
— conducte din PVC	+ 30%
— propilena	+180%
— polipropilena	+ 70%
— produse injectate din polipropilenă	+35.

— Fabricarea de produse finite din materiale plastice implică, în general, mai puțină energie decît dacă aceleași produse sînt fabricate din materialele tradiționale.

— Competitivitatea celor trei polimeri principali (polietilenă, polipropilenă și PVC), se va menține în perspectivă, chiar dacă prețul țițeiului va crește, și datorită faptului că realizarea produselor implică o manoperă mai mică, iar densitatea lor este, de asemenea, mai mică decît cea a materialelor convenționale.

— Creșterile de prețuri la produsele finite din materiale plastice sînt de același ordin de mărime ca și cele ale produselor similare confecționate din alte materiale.

— Analiza valorii, precum și alte măsuri de ordin organizatoric care s-au introdus în sectorul de prelucrare a materialelor plastice permit obținerea unor produse mai ușoare și, respectiv, cu un consum mai redus de materie primă, la o valoare de întrebuințare egală cu produsele actuale.

Creșterea prețurilor la produsele din materiale plastice în decursul a 12 luni (iunie 1973—iunie 1974) este de același ordin de mărime ca și la materialele convenționale pe care le înlocuiesc, așa cum rezultă și din cele relatate mai jos, (creșterile se referă la piața engleză):

— folii din polietilenă de joasă densitate	+47%
— hîrtie	+48%
— folii din polipropilenă	+19%
— fibre din celuloză	+23%
— saci din polietilenă de joasă densitate pentru îngrășăminte	+45%
— saci de hîrtie pentru îngrășăminte	+43%
— țevi din polietilenă de joasă densitate	+30%
— țevi din cupru	+34%
— țevi din polietilenă de densitate înaltă	+33%
— țevi din oțel galvanizate	+49%
— flacoane din PVC de un litru	+23%
— flacoane din sticlă	+18%
— cutii de aluminiu (0,3 l)	+20%
— cutii din tablă de oțel cositorite (0,31)	+35%
— țevi din PVC	+28%
— conducte din azbociment	+25%
— conducte din fontă	+35%

În tabela 1 se indică cantitatea totală de energie necesară pentru fabricarea unor produse din materiale plastice sau din materii prime naturale. Necesarul de energie pentru realizarea acestora este exprimat atît în tone țiței echivalente (TOE) pe unitatea de greutate a produsului finit, cît și în kilocalorii pe unitatea de volum.

Tabela 1

	TOE/t pt. materii prime	TOE/t pt. transformare	Total, TOE/t	Total, kcal/cm³
Aluminiu	—	5,6	5,6	158
Flacoane sticlă	—	0,45	0,45	11
Hîrtie și carton	—	1,4	1,4	12
Folii celulare	—	4,4	4,4	70
Polistiren	1,3	188	3,18	36
PVC	0,55	1,4	1,95	28
Polietilenă de joasă densitate	1,11	1,13	2,24	22
Polietilenă de înaltă densitate	1,13	1,2	2,33	24
Polipropilenă	1,17	1,38	2,55	24
Bandă de oțel	—	1,0	1,0	82
Benzi de cupru	—	1,2	1,2	112

O altă serie de date interesante exprimă cantitatea de energie, în tone țiței echivalent, necesară ca materie primă pentru realizarea următoarelor produse:

Un milion m² folii de polipropilenă	110 TOE
Un milion m² folii de celuloză	155 TOE
Un milion saci pentru îngrășăminte	
— din polietilenă	470 TOE
— din celuloză	700 TOE
100 kg țeavă de ∅ 25 mm	
— din polietilenă	57 TOE
— din cupru	66 TOE
— din oțel galvanizat	232 TOE
Un milion flacoane de 1 litru	
— din PVC	97
— din sticlă	230
100 km țeavă de canalizare de 100 mm diametru:	
— din PVC	360 TOE
— din azbociment	400
— din fontă	1970
— din argilă arsă	500

Cifrele date sînt foarte interesante și pledează din acest punct de vedere energetic în mod net în favoarea materialelor plastice. Singurul fapt ce nu este luat în considerare în aceste calcule este durata de utilizare a produselor. Dacă, de exemplu, în cazul foliilor destinate ambalajelor, între celuloză și polipropilenă consumul de energie pledează pentru cele din polipropilenă, în cazul flacoanelor de 1 litru, dacă cele din PVC nu se utilizează decît o singură dată, iar cele din sticlă de 3 ori, consumul de energie necesară devine mai mic la sticlă decît la polietilenă. Probleme legate de durata utilizării în exploatare se pun și la țevi, între cele din polietilenă și cele din oțel galvanizat sau între cele din PVC și cele din fontă.

— Întrucît, în perioada 1974—1976, se prevăd în continuare fluctuații de prețuri, ce pot duce chiar la unele creșteri ale prețului țițeiului, indicii de creștere a producției de polietilenă și de PVC se întrevăd a fi mai reduși în anii în care urmează, în comparație cu cei realizați în ultimul deceniu. Într-o serie de țări a început o campanie de economii privind utilizarea materialelor plastice. Astfel, în R. F. Germania și în alte țări vest-europene sacoșele din polietilenă, care se ofereau ca ambalaj gratuit în magazine, în prezent se plătesc. Un concurent important al polietilenei de joasă densitate folosit în ambalaje îl constituie celuloza.

În anii 1973—1974 prețul hîrtiei și celulozei a crescut cu un indice mai mic decît la polietilenă. Avantajele de gramaj și rezistență a polietilenei fac ca prețul sacului din acest material să rămînă competitiv.

În ceea ce privește polipropilena, influența creșterii prețului țițeiului s-a resimțit în mai mică măsură în prețul acesteia, decît în cazul polietilenei. Totuși, în ultimele douăsprezece luni prețul polipropilenei a crescut cu 70%. Polipropilena va înlocui în anumite domenii polietilena, datorită unor avantaje pe care le prezintă atît în ceea ce privește proprietățile fizice și rezistențele la agenții chimici, cît și datorită faptului că la injectare necesită un consum de energie cu 30% mai mic decît polietilena. Compania ICI apreciază că, întrucît prețul polipropilenei este comparabil cu cel al polietilenei de înaltă densitate, raportat la unitatea de volum, polipropilena va prelua 25—30% din actuala piață de desfacere a polietilenei. Faptul că în ultimul timp prețul polietilenei de joasă densitate a crescut la nivelul homopolimerului polipropilenei, precum și faptul că acesta din urmă prezintă o stabilitate termică și chimică superioară fac ca în viitor polipropilena să cunoască o foarte largă utilizare. Ca urmare a acestui fapt, compania ICI întrevede un indice anual de creștere a consumului de polipropilenă în Anglia de 14,5—16%/an pînă în anul 1980. O concluzie similară a fost trasă în cadrul unor studii de prognoză și de Institutul de Cercetări Stanford, care susține că, în următorii 30 de ani, consumul de polipropilenă în S.U.A., va trece de pe locul cinci în lista principalilor polimeri, pe locul întîi. În ceea ce privește polistirenul și acrilonitril-butadienstirenul, prețul acestora a crescut foarte mult, atît ca urmare a creșterii prețului țițeiului, cît și datorită penuriei de benzen, care este din ce în ce mai mult solicitat ca adaos în benzine, pentru îmbunătățirea indicelui octanic al acesteia în urma reducerii sau chiar a interzicerii folosirii tetraetilului, de plumb, care este un agent puternic poluant. În perspectivă, consumul de benzen în benzine se prevede a crește, astfel încît se preconizează că polistirenul și ABS vor avea prețuri mai mari decît cele ale polipropilenei. Întrucît polipropilena prezintă o serie de avantaje față de polistiren și polipropilenă, se apreciază că în perspectivă circa 25% din cantitatea de polistiren și ABS vor fi înlocuite cu polipropilenă. Extinderea utilizării polipropilenei în industria covoarelor se prevede, de asemenea, a fi susținută în anii care urmează.

În ceea ce privește PVC, creșterea prețului acestuia în primul semestru al anului 1974 nu a modificat pe piața engleză poziția acestuia, în comparație cu alte materiale. Totuși, în unele domenii, consumul mare de energie pe care îl necesită realizarea articolelor din PVC pune sub semnul întrebării utilizarea acestuia în continuare. În această situație se află buteliile, care sînt concurate de cele din sticlă. Ca urmare a acestei situații, se întrevede ca indicele de creștere anual al consumului de PVC în Anglia, pînă în anul 1980, să atingă 7%. Principalele domenii de întrebuințare a PVC, în care se apreciază că acesta va rămîne competitiv, sînt următoarele:

— conducte cu diametru mic, care vor înlocui azbocimentul;

— produse termoformate care vor înlocui pe cele pe bază de polimeri stirenici;

— flacoane ce vor înlocui pe cele de polietilenă la ambalajul detergenților lichizi;

— conducte de alimentare cu apă și pentru canalizare, precum și pentru drenarea apelor meteorice.

În prezent, în Anglia, 85—90% din totalul conductelor de canalizare și de drenare la locuințe sînt fabricate din PVC, întrucît sînt mai ieftine decît cele din fontă, mai ușor de montat și mai ieftin de întreținut.

În R. F. Germania se manifestă tendința înlocuirii PVC la conducte cu polietilenă de înaltă densitate sau cu polipropilenă, dar în Anglia se apreciază că la canalizări nu vor apărea astfel de tendințe.

Majoritatea conductelor din PVC de presiune se fabrică cu diametre de la 100 la 250 mm și sînt folosite la alimentarea locuințelor cu apă potabilă. Pentru diametre de peste 250 mm, conductele din PVC sînt concurate de cele din azbociment. În industria electrotehnică, PVC este larg utilizat ca izolator la fabricarea conductorilor, în telecomunicații, în locuințe și la aparatura casnică. PVC este folosit, însă, numai pentru tensiuni joase. La tensiuni mai ridicate el este concurat de diverse sorturi de cauciuc sintetic și de polietilenă. Ca urmare a faptului că prețul cauciucurilor sintetice se prevede a crește mai mult decît cel al PVC se apreciază că în actualele domenii de întrebuințare el nu va fi înlocuit cu alte materiale, menținîndu-și poziția pe care o deține în prezent.

În ceea ce privește fabricarea flacoanelor, datorită faptului că în Anglia cuptoarele de sticlă folosesc drept combustibil gazul metan, acestea pot concura în oarecare măsură flacoanele din PVC. Totuși, Compania ICI consideră că PVC

își va menține poziția actuală de competitivitate în raport cu sticla.
În privința produselor termoformate, se apreciază că PVC va cîștiga noi domenii, în dauna polistirenului și ABS.
În ceea ce privește utilizarea PVC sub formă de covoare pentru pardoseli, produsele dure sînt în majoritatea cazurilor abandonate și înlocuite cu pardoseli noi pe bază de PVC expandat. În acest domeniu, PVC este concurat de cauciucul sintetic buretos. În perspectivă se apreciază că prețul cauciucurilor sintetice va crește mai mult decît al PVC, așa încît și acest concurent va fi eliminat. Se estimează că o scădere a consumului din PVC va apărea la tapete, încălțăminte și articole de îmbrăcăminte.

European Chemical New nr. 681 aug. 1974
nr. 682 sept. 1974

tehnico-științifice

Procedeu de recuperare a mercurului din apele reziduale

În cadrul primului Congres internațional privind chimia mercurului și problemele care derivă din aceasta, ținut anul trecut, societatea Akzo Zount Chemie a făcut publice unele detalii în legătură cu un procedeu pe care l-a pus la punct, privind recuperarea mercurului din apele reziduale la instalațiile de electroliză.
Procedeul se bazează pe folosirea unei rășini schimbătoare de ioni de tip polimercaptan, Imac TMR.
Mercurul din aceste ape se află fie în stare metalică, fie sub formă de ioni de mercur. De asemenea, ele au un *p*H și un conținut de NaCl și clor, variabil. Pentru a se asigura o bună funcționare a rășinii este necesară o tratare prealabilă a apelor reziduale.
Procedeul, denumit Imac TMR, comportă patru faze principale: a) oxidarea și corectarea *p*H-ului; b) filtrarea; c) declorurarea; d) tratarea cu rășină.
Întrucît rășina reține numai mercurul ionic, este necesară oxidarea mercurului metalic, operație ce se realizează cu clor sau hipoclorit. Capacitatea de schimb ionic a rășinii nu depinde de valoarea *p*H-ului. Corectarea acestuia la valoarea 3 este dictată de alte considerente (care se vor arăta în continuare).
Faza de filtrare este necesară pentru a se preveni colmatarea stratului de rășină, acesta avînd astfel un ciclu mare de utilizare. Pentru ca filtrarea să decurgă în bune condițiuni trebuie ca hidroxizii prezenți în mod obișnuit în aceste ape să fie menținuți în soluție, rațiune pentru care se face corecția de *p*H.
Declorinizarea se realizează în coloane umplute cu cărbune activ, de dimensiuni și construcție identice cu coloanele în care se introduce rășina schimbătoare de ioni. Această operație este obligatorie deoarece grupările de tiol ale rășinii sînt sensibile la oxidare.
Îndepărtarea mercurului se realizează în două coloane umplute cu rășină, legate în serie, foarte asemănătoare cu cele utilizate la tratarea apei. Viteza de trecere prin coloană este de 10 volume apă reziduală/volum rășină și oră.
În aceste condiții, conținutul de mercur scade sub 0,005 mg/l.
Prima instalație industrială care lucrează după procedeul Imac TMR se află în funcțiune din mai 1973 la Delfzigl-Olanda, iar alte două sînt în faza de engineering.
Societatea Akzo consideră că aprecierea unui procedeu de recuperare a mercurului din apele reziduale trebuie să se facă ținînd cont de următorii factori:

— conținutul de mercur rezidual din efluenți, după tratare;
— problemele de poluare secundară pe care tratarea le ridică;
— posibilitatea de a se recircula mercurul recuperat;
— costurile comparative ale diferitelor procedee.

Procedeu de fabricare a criolitei cu obținere de silice, utilizată ca material de umplutură

Recent, în Iugoslavia, a fost pus la punct un procedeu de fabricare a criolitei din acid fluosilicic după metoda amoniacală, cu obținerea concomitentă a silicei, ca produs secundar de calitate comercializabilă. Aceasta se prezintă sub formă de silice amorfă activă, material ideal pentru a fi folosit ca umplutură în industria cauciucului.
Pe scurt, procedeul constă în următoarele faze mai importante: acidul fluosilicic este mai întîi răcit, după care este neutralizat continuu în două reactoare legate în serie. În primul reactor se introduce soluția amoniacală, cu o concentrație de circa 24%, care conține și carbonat de amoniu, pînă la *p*H=4, cînd se formează fluosilicat de amoniu. Temperatura este menținută la 35°C, căldura de reacție fiind îndepărtată într-un schimbător de grafit. Precipitarea silicei are loc în cel de-al doilea schimbător, prin ridicarea *p*H-ului la 9.
Silicea obținută este amorfă; ea poate fi filtrată și spălată pe un filtru bandă. În continuare, produsul se usucă la o temperatură de 116°C după care se împachetează și se depozitează.
Ca efluenți, rezultă numai apa de spălare de la filtru (care conține maximum 1% hidroxid de amoniu și fluorură de amoniu) și gazele de la uscare care în mod normal nu trebuie să fie spălate.
Soluția filtrată, conținînd fluorură de amoniu, este apoi utilizată în procesul obișnuit de fabricare a criolitei printr-o reacție la circa 50°C, cu soluție de aluminat de sodiu, preparată la rîndul ei din NaOH, Na_2CO_3 și $Al(OH)_3$, la 100°C. Amoniacul și bioxidul de carbon se degajă din reacție sub presiune redusă și sînt recuperate prin spălare. Soluția rezultată, după adaos de amoniac, este utilizată la neutralizarea acidului fluosilicic.
Prezența carbonatului ajută la obținerea criolitei și a silicei ușor filtrabile.

Două metode noi de purificare a acidului fosforic, care separă ușor impuritățile

Utilizarea acidului fosforic pe cale umedă la obținerea sărurilor de fosfor necesită o fază prealabilă de purificare prin care se urmărește separarea impurităților prezente în acesta și care, în majoritate provin din roca fosforică inițială.
Metoda obișnuită de depozitare a acidului un interval de timp mai mare, în vederea separării acestor impurități prin cristalizare și depunere în timp nu este satisfăcătoare și necesită o purificare chimică suplimentară, greoaie și costisitoare.
Purificarea acidului fosforic prin extracție cu solvenți parțial miscibili cu apa, de exemplu *n*-butanol, este cunoscută fiind elaborate o serie de procedee care, însă, nu au depășit faza experimentală din cauza prețului de cost ridicat al solventului. Se cunoaște, de asemenea, posibilitatea precipitării impurităților prezente în acid cu ajutorul solvenților miscibili cu apa ca metanolul sau acetona, cu sau fără adăugarea unei sări solubile a unui metal alcalin. În ultimul timp au fost elaborate în acest sens, două procedee de purificare a acidului fosforic, unul pus la punct în Republica Federală Germania și celălalt în Anglia.
Primul, cunoscut sub numele de procedeul *Oetker*, elaborat de societatea vest-germană cu același nume din Budenheim am Rhein, este astfel conceput încît să asigure precipitarea impurităților sub formă cristalină, ușor filtrabile. În acest scop se folosește ca solvent metanolul, iar în locul sării metalului alcalin, amoniacul gaz sau o sare de amoniu. Cantitatea de solvent optimă este de 2,5 ori mai mare decît acidul ce urmează a fi purificat. Sarea de amoniu se introduce sub agitare pînă la obținerea unui raport molar NH_3 — P_2O_5 de 0,06—0,12. Precipitatul format se separă ușor pe un filtru cu vacuum, iar amestecul de acid-solvent se distilă, ultimul recirculîndu-se în proces.
Într-o variantă a procedeului, amoniacul rămas în acidul fosforic purificat este reținut pe o rășină schimbătoare de ioni, fără a mai fi necesară o diluare prealabilă a acestuia.
În cazul celui de-al doilea procedeu, elaborat de societatea H. M. Goulding la Dublin-Irlanda, se folosește tot metanol, dar și acetonă, metiletilcetona și dioxanul duc la rezultate bune. Pentru îmbunătățirea filtrării se utilizează fosfatul monopotasic.

Cele mai bune rezultate se obțin atunci cînd metanolul se adaugă după concentrarea amestecului de acid fosforic-fosfat monopotasic. Materialul solid, format în principal din fosfat mono-potasic și impurități, se separă prin centrifugare și se spală cu metanol. Filtratul, împreună cu soluțiile de spălare, se distilă în vederea separării acidului fosforic de metanolul care se recirculă. După uscare, în vederea recuperării metanolului reținut, solidul este trecut la dizolvare unde are loc extracția fosfatului monopotasic. Soluția astfel obținută, după îndepărtarea impurităților se concentrează, iar fosfatul monopotasic cristalizat se recirculă în proces. Fluorul, fierul și aluminiul se separă în proporție de 99%.

Procedeu de prelucrare a fosfogipsului

Societatea franceză *Cd. F. Chimie* în colaborare cu *Air Industrie* a pus la punct un procedeu nou de obținere a prefabricatelor din fosfogips. Acesta a fost studiat într-o instalație-pilot construită la Douvin, unde s-au obținut toate datele necesare proiectării.
Produsul finit corespunde pe deplin condițiilor cerute la fabricarea panourilor ușoare pentru construcții. Pînă în prezent, asemenea materiale se obțineau numai după procedeul Giulini G.m.b.H.
În principal, procedeul constă din două faze principale, și anume: purificarea și uscarea-calcinarea. Purificarea comportă următoarele operații: spălarea cu apă, pentru extragerea sărurilor solubile, hidroclarificarea, pentru îndepărtarea substanțelor organice, a silicei și a fosfaților nedescompuși. Acestea din urmă, împreună cu apa de spălare se recirculă în secția de acid fosforic. Suspensia de gips merge apoi la neutralizare cu o bază și după aceea, la filtrare. În acest mod se obține un gips pur care poate fi convertit fie în anhidrit, fie în semihidrit, operație care se realizează în a doua parte a procesului, trecîndu-se gipsul pur printr-o serie de uscătoare pneumatice. În funcție de temperatura și umiditatea gazelor de uscare, se poate obține un liant cu calități diferite. După răcire, într-un turn final produsul finit se modelează în panouri prefabricate. Procedeul poate fi adaptat diferitelor calități de fosfogips fără a fi afectată calitatea liantului. Metoda utilizată pentru uscare și calcinare este eficientă economic, necesitînd un consum minim de energie.

Prevenirea exploziilor lichidelor inflamabile cu ajutorul bilelor plutitoare

Timpul necesar formării unei atmosfere explozive deasupra unui lichid volatil, cum ar fi metanolul, poate fi mărit în mod considerabil dacă suprafața lichidului se acoperă cu bile plutitoare de tip *Allplas*.
Este vorba de un strat compact de bile din material plastic, goale în interior și inerte din punct de vedere chimic, prevăzute cu un cordon ecuatorial care împiedicînd mișcarea bilelor, joacă un rol important în reducerea evaporării substanței.
Încercările efectuate la Centrul Național de Prevenire și Protecție din Franța au confirmat rezultatele la care a ajuns „British National Engineering Laboratory": un simplu strat de bile plutitoare reduce pierderile prin evaporare cu 89%, pierderile de căldură cu 70% și degajarea de vapori și mirosuri, cu 98%. Încercări ulterioare realizate la „British Fire Research" au dovedit că alcoolul, acoperit cu patru straturi de bile plutitoare, nu poate fi aprins cu o flacără obișnuită.

Proteine prin biosinteză

Lucrările japoneze de obținere a proteinelor prin biosinteză, întrerupte în 1973 pentru studierea efectului cancerigen al urmelor de benzopiran depistate în miceliul din masă, au fost reluate. În prezent marile companii japoneze Sumitomo Chemical, Kolyin, Mitsubishi Chemical și Mitsu Toatsu și-au definitivat planurile de dezvoltare a producției industriale de proteine, folosind ca materii prime de bază, acidul acetic, metanolul sau etanolul.
Grupul Kohjin a pus la punct tehnologia de obținere a proteinelor folosind ca microorganism o bacterie din specia Candida Utilis. Rezultatele experimentale s-au obținut într-o instalație pilot care funcționează din luna octombrie 1973 cu o capacitate de producție de 200 t/lună.
Grupul Sumitomo Chemical studiază împreună cu compania britanică ICI, folosirea metanolului ca mediu de fermentare pentru microorganisme, iar grupul Mitsubishi Petrochemical experimentează în fază pilot o bacterie rezistentă la căldură care folosește ca mediu nutritiv, alcoolul etilic.
Compania Mitsubishi Gaz Chemical a pus la punct producția de proteine pe bază de metanol, urmînd a construi o instalație de 100 000t/an în următorii doi ani. Ca urmare a acestor cercetări și a posibilităților reale pe care le oferă procedeele menționate în producția de proteine, Ministerul agriculturii și silviculturii din Japonia a organizat un amplu program de cercetare axat pe depistarea efectelor toxice ale proteinelor obținute din ființe unicelulare, program pe baza căruia se apreciază că se vor obține primele rezultate în anul 1977.

Procedee de fabricare a etilenglicolului direct din etilenă

Primul poartă numele de procedeul *Halcon* și a fost pus la punct în S.U.A. Noutatea lui constă în eliminarea fazei intermediare de etilenoxid. Practic, aceasta înseamnă economisirea unei întregi instalații. Procedeul va fi industrializat într-o instalație cu o capacitate de producție de 362 000 t/an, care va fi pusă în funcțiune în Texas în anul 1977. Pe baza aceluiași procedeu, tot în S.U.A. se mai construiește o instalație cu o capacitate de 453 000t/an, precum și o instalație de oxid de propilenă de 180 000 t/an.
Procedeul *Halcon* duce la un consum de etilenă pe tonă de etilenglicol mai redus decît în cel care folosește ca intermediar etilenoxidul. Metoda constă în oxidarea cu oxigen a etilenei în mediu de acid acetic, în prezența unui catalizator pe bază de oxid de telur-acid bromhidric sau acetat de mangan-iodură de potasiu, urmate de hidroliza mono- și diacetaților.
Procedeul *Kuraray*, realizat de compania cu același nume, constă tot în oxidarea directă a etilenei și propilenei la etilenglicol și, respectiv, la propilenglicol. Olefina este oxidată cu oxigen în mediu de acid acetic, în prezența unui catalizator pe bază de paladiu. Monoacetatul glicolului este obținut separat, cu un randament de 90—95% și este apoi hidrolizat folosind un catalizator acid. Acidul acetic rezultat prin hidroliză împreună cu acidul acetic nereacționat din mediul de reacție sînt refolosite. Procedeul *Kuraray*, se afirmă, prezintă o selectivitate ridicată, nu necesită condiții speciale de reacție și nu dă naștere la produse secundare.

Stiren și oxid de propilenă obținute concomitent

Procedeul *oxiran* se referă la fabricarea stirenului și a oxidului de propilenă pornind de la etilbenzen și propilenă ca materii prime. Prin oxidarea în fază lichidă cu aer a etilbenzenului se formează hidroperoxidul de etilbenzen care, reacționînd cu propilena duce la formarea de propilenă și 1-feniletanol. Feniletanolul este apoi deshidratat cu ajutorul bioxidului de titan la stiren. Procedeul *oxiran* a fost comercializat pentru prima dată în Spania la Montoro, într-o instalație de 80 000 t/an stiren și 32 000 t/an oxid de propilenă. Varianta originală a procedeului Halcon folosea izobutan în locul etilbenzenului. În acest caz, hidroperoxidul de izobutil, rezultat ca intermediar, reacționa cu propilena formînd oxid de propilenă și butanol terțiar care putea fi convertit apoi în izobutilenă, prin deshidratare.

Catalizatorul LSK pe bază de cupru-zinc-crom

A fost lansat pe piață de către firma daneză Maldor-Topsoe, fiind experimentat în S.U.A. începînd din anul 1966. Față de catalizatorii convenționali de conversie folosiți în industria de amoniac și hidrogen care au o durată de utilizare cel puțin dublă, adică de 5—10 ani. Pe lîngă faptul că poate fi regenerat de după fiecare 2—3 ani de funcționare, catalizatorul LSK mai prezintă avantajul că, pe întreaga lui durată de utilizare, conținutul de oxid de carbon este foarte redus (întocmai ca în primele zile de funcționare la catalizatorii convenționali). Regenerarea catalizatorului are loc în coloană, fără să fie necesară scoaterea lui din instalație. Durata regenerării este mai scurtă decît cea de înlocuire a vechiului catalizator cu altul nou.

noutăți pe meridiane

Caprolactama

În Japonia a fost pus la punct un procedeu de fabricare a caprolactamei fără a se mai obține sulfat de amoniu rezidual. Ca intermediar se utilizează ciclohexanonamina. Într-o reacție de schimb neobișnuită a radicalului acetil, ciclohexanonamina reacționează cu acetilcaprolactama pentru a forma, într-o singură treaptă, caprolactama și acetilhexanonoxima. Coprodusul este convertit, printr-o rearanjare Beckmann, în fază de vapori, în acetilcaprolactamă, care se recirculă la prima treaptă a procesului. Costul unei instalații de 45 000 t/an este estimat la 7,5 mil. dolari.

Cărbune activ

La Carborundum Co. este în curs de comercializare un nou procedeu de obținere a cărbunelui activ. Avantajul constă în folosirea cărbunilor inferiori cu un preț de cost scăzut, în locul cărbunilor cocsificabili scumpi.
Fabrica, planificată să intre în funcțiune în 1976, va costa circa 10 mil. dolari.

Cromatografie hidrodinamică

În cadrul Simpozionului de chimie ținut la Austin-Texas, cercetătorii de la Dow Chemical au afirmat că au pus la punct o nouă tehnică de cromatografie hidrodinamică care permite separarea particulelor coloidale cu un diametru de la cîteva sute de angstromi la cîțiva microni. Această metodă se bazează pe descoperirea că viteza de penetrație a particulelor coloidale printr-un pat de particule solide neporoase depinde atît de dimensiunea particulelor coloidale, cît și a celor care formează patul. Separarea are loc de fapt în spațiul interstițial.

Ser antirabic de origine umană

Cutter Laboratories din Berkeley-California a început producția primului ser antirabic de origine umană. Se afirmă că noul ser elimină reacțiile secundare caracteristice care apar în cazul utilizării serului obișnuit obținut de la cai.

Îngrășăminte de tip N-P

Societatea americană de stat TVA, specializată în producerea de noi tipuri de îngrășăminte, a realizat la scară industrială o instalație experimentală pentru producerea unui sortiment denumit N—P. Topitura de uree 98% este amestecată și granulată cu topitura de polifosfați de amoniu în granulatorul cu dublu melc tip TVA. Polifosfatul de amoniu se fabrică după procedeul aceleiași societăți, pornind de la acid fosforic cu 54% P_2O_5, amonizarea realizîndu-se în reactorul de tip jet (pipă). Produsul obținut 28:28:0 este foarte concentrat și are proprietăți fizice bune.

Procedeul H de fabricare a aluminei

Société Aluminium Péchiney a dezvoltat un procedeu nou, denumit „procedeul H" de fabricare a aluminei din minereuri sărace și argile, prin descompunerea acestora cu acid sulfuric, aluminiul fiind separat prin cristalizare sub formă de clorură de aluminiu. Nu au fost publicate date de fabricație; se afirmă numai că randamentul de fabricație este cel puțin egal cu cel obținut în cazul procedeului Bayer.
Pe baza datelor obținute în pilotul de o tonă minereu pe zi, se construiește la Gardanne o instalație cu caracter demonstrativ, care va prelucra zilnic 60—100 t/minereu.
Procedeul apare deosebit de interesant în condițiile actuale cînd rezervele de bauxită, materia primă utilizată în prezent pentru fabricarea aluminiului, scad mereu, iar prețul ei crește vertiginos.

Măsuri de protecție

Pe linia realizării unor tehnologii de fabricare a clorurii de polivinil care să asigure eliminarea oricăror urme de monomer cancerigen în zonele de lucru, în S.U.A. a fost brevetat un procedeu care, se afirmă, asigură o etanșeitate totală a instalației. Acest procedeu, denumit IKC este folosit actualmente într-o instalație cu o capacitate de 90 000 t/an la Freeport, în Texas.
Tot în vederea evitării efectelor cancerigene ale clorurii de vinil monomer, comitetul CIA (Anglia) a luat măsuri în vederea reducerii conținutului de monomer din atmosferă, la fabricile de policlorură de vinil, prin modificarea echipamentelor de manipulare. Rezultatul a fost scăderea, în diferitele instalații, în care s-a intervenit, a conținutului de monomer din atmosferă de la 100—200 la 10—40 p.p.m.
Pentru determinarea unor cantități atît de mici, Departamentul analitic al societății British Oxygen Co. a fost dotat cu un spectrometru în infraroșu, portabil, realizat în S.U.A. și care poate detecta prezența clorurii de vinil monomer în atmosferă pînă la 0,7 p.p.m.

Contra poluării

În Elveția, la Meilen, societatea Dow Chemical Europe a experimentat cu succes o nouă metodă de reducere a conținutului de fosfați din apa de răcire industrială reușind să ajungă la randamente de peste 90%. Utilizarea sulfatului de aluminiu ca agent de precipitare a ionului fosfat nu a dus la rezultate mulțumitoare. Adăugînd însă și un floculant denumit „Purifloc", s-a atins ușor limita de 0,03 mg/l, cerută de normele elveține privind poluarea lacurilor. Floculantul respectiv face parte din clasa polielectroliților solubili în apă, necorosivi și cu o greutate moleculară mare. Rezultate optime s-au obținut atunci cînd concentrația de sulfat de aluminiu a fost de 16 p.p.m., iar cea de Purifloc de 3 p.p.m.

cooperare-dezvoltare

Pe baza unui studiu realizat de firma de engineering Humphrey-Glasgow, pe coasta Scoției se va amplasa un complex mamut de fabricare a amoniacului care va produce zilnic 2 000 t NH_3. Capacitatea a fost mărită față de proiectul inițial cu 20%. Ca materie primă se va utiliza gazul natural din zăcămîntul de la Frigg-Marea Nordului. Investițiile se ridicau la 50 mil. lire. Complexul urmează a fi gata în 1977—1978.

★

Fabrica de electrozi de la Caserta-Italia, își va mări capacitatea de producție în 1976 pentru a treia oară de la darea ei în funcțiune. În acest mod, producția destinată industriei metalurgice va crește cu 30%. Investițiile necesare sînt evaluate la 13 mil. dolari.

★

Societatea Norsk-Hydro va construi în Norvegia, în colaborare cu firma americană Gresser Industries, o fabrică de oxid de magneziu. Ca materie primă se va folosi atît apa de mare, cît și dolomita. Producția, de 200 000 t/an, este prevăzută a începe în 1977. Investițiile se ridică la 50 mil. dolari. Ca fabricant de magneziu și aliaje Norsk-Hydro, este un mare consumator de oxid de magneziu.

★

În cadrul complexului de la Pernis, lîngă Rotterdam-Olanda, se construiește o instalație pentru fabricarea a 60 000 t/an difenilolpropan. Darea în exploatare este prevăzută pentru anul 1976. Proiectarea și engineeringul, precum și construcția vor fi asigurate de Shell International Chemie. Procedeul aparține aceleiași firme, care îl exploatează în instalațiile de la Houston-Texas și Stanlow-Cheshire-Anglia. Produsul finit se va utiliza în principal la fabricarea rășinilor epoxidice, polieste rice și a policarbonaților

★

De curînd a început în Anglia, la King's Lynn, fabricarea unui produs antimicrobian denumit *Dowicil* 75. Acesta este un biocid biodegradabil, cu toxicitate scăzută și care nu conține mercur. Se utilizează în special la protejarea vopselelor solubile în apă, adezivilor, uleiurilor pentru acoperire etc.
Dowicil 75 a fost descoperit și produs de către Dow Chemical în S.U.A. în 1964, fiind introdus în Europa în 1967.

★

Pe baza unui contract semnat de curînd cu societatea libiană Național Methanol Co. din Benghazi, firma Uhde din R. F. Germania va construi, în cadrul complexului petrochimic de la Marsa El Brega, o mare instalație pentru producerea metanolului din gaze naturale. Aceasta va avea capacitatea de 1 000 t/zi și va costa 230 mil. D.M. Intrarea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1976. Tot la Marsa El Brega, firma Uhde montează și o fabrică de amoniac care costă 35 mil. D.M. Pentru ambele instalații Uhde răspunde de: proiectare, engineering, procurare echipament, construcție, montaj, punere în funcțiune.

★

În septembrie 1974 a început la Nairobi-Kenia construcția unei fabrici pentru producția medicamentelor și a unor specialități de uz veterinar. Această unitate se realizează în cooperare cu firma iugoslavă KRKA-Pharmaceutical Corp., care asigură o parte din licențe. Investițiile se ridică la 16 mil. șilingi kenieni. Aproximativ 20% din producție va fi exportată în țările africane.

★

La Luchana, lîngă Bilbao-Spania, a început să producă una din cele mai mari fabrici de nitrocalcar din țară. Construcția a fost realizată de Technicas Reunidas în colaborare cu firma Uhde și are o capacitate anuală de 160 000 t. Tot aici s-a realizat, în cooperare cu aceeași firmă, și o instalație de acid azotic cu o capacitate de 104 000 t/an care a costat 10 mil. D.M.

★

O instalație care va produce anual 10 000 t hidrat de hidrazină este în construcție la Baytown-Texas. Investițiile, evaluate la 11 mil. dolari vor fi suportate de Mobay Chemical. Intrarea în funcțiune este planificată pentru sfîrșitul anului 1975.

★

Pe baza unui contract semnat între Montedison și Sohio, prima va construi la Priola-Sicilia, o instalație de 120 000 t/an acrilonitril care va lucra după procedeul Sohio utilizînd catalizatorul aceleiași firme, și anume Sohio 41. Engineeringul fabricii va fi asigurat de Techimont. Intrarea în funcțiune va avea loc în 1976. Montedison va aplica acest procedeu și în alte instalații pe care le construiește în Italia și în Europa (din care una în U.R.S.S., de 125 000 t/an).

★

A fost definitivat proiectul privind construirea la Thalka-Egipt a unui mare combinat de îngrășăminte cu azot. Într-o primă etapă se vor produce 396 000 t/an amoniac și 570 000 t/an uree folosind ca materie primă gazul natural de la Abu Mahdi. Costul total al proiectului se ridică la 132 mil. dolari, din care mai mult de jumătate va fi finanțat de o serie de țări arabe, cum ar fi: Kuweitul, Libia, Quatarul, Abu Dhabi ș.a.

★

Compania americană Kennecott Copper Corp. a anunțat că împreună cu Agrico Chemical Co., una din subsidiarele companiilor Williams din Tulsa-Oklahoma, *intenționează* să construiască, în Carolina de Nord, o fabrică de extragere și fabricare a fosfaților, în valoare de 220 mil. dolari. Planurile prevăd, de asemenea, construirea unei uzine care va produce 400—600 000 t acid fosforic anual, pentru fabricarea unui milion t concentrat anual.

★

Firma vest-germană Metallgesellschaft AG a creat, împreună cu întreprinderea ungară de comerț exterior Chemolimpex, o societate comună, Inter-Chemol, cu un capital de bază de 1000 000 D.M. și cu sediul la Frankfurt pe Main. Scopul noii societăți este de a sprijini desfacerea reciprocă a produselor chimice.

★

Societatea turcă Lassa, creată recent din inițiativa grupului Haci Omer Holding a semnat un contract de licență cu BF Godrich — S.U.A. pentru construirea unei uzine de anvelope. Construirea uzinei, care va costa 1,5 miliarde lire turcești, urmează să înceapă în următoarele luni. Capacitatea sa va fi de 1 210 000 anvelope clasice și radiale pe an, printre care figurează noul model „golden lifesaver" al firmei americane Godrich.

★

NL Industries Inc. a *anunțat că intenționează* să-și extindă uzina de coloranți pe bază de titaniu, din Nordenham, R. F. Germania, pînă la o capacitate anuală de producție de 60 000 t, față de capacitatea actuală de 40 000 t/an. Lucrările de extindere urmează să se încheie în anul 1976.

★

Societatea irlandeză Nitrogen Eireann Toeranta așteaptă aprobarea autorităților comitatului Cork pentru a întreprinde construirea unei noi uzine de îngrășăminte, care să funcționeze cu gaz natural. Uzina, care va reprezenta o investiție de 330 mil. franci, urmează să dubleze producția de uree și să sporească producția de amoniac cu 50%.

★

În localitatea marocană Mohammedia, la 70 km nord de Casablanca-Maroc va fi construit un nou combinat petrochimic. Realizarea acestei investiții, estimată la 500 mil. dirhami, a fost încredințată firmei franceze „Krebs". Noul obiectiv urmează să-și înceapă producția în toamna anului 1977 și va fi alimentat cu sare din zăcămintele descoperite în apropiere. Aici vor fi realizate anual 25 000 t clor, 28 000 t sodă caustică și 25 000 t policlorură de vinil.

★

Guvernele australian și japonez examinează posibilitatea unui program comun în vederea obținerii din cărbune a unor combustibili lichizi. În condițiile din Australia, costul distilării cărbunelui nu depășește costul țițeiului importat. Țara dispune de resurse carbonifere abundente. În prezent, guvernul australian procedează la folosirea pe scară largă a cărbunelui în centrale termoelectrice, în scopul economisirii petrolului, care asigură 70% din necesarul de consum din producție proprie, restul fiind importat. Australia este a opta țară din lume în ceea ce privește zăcămintele de cărbune și a patra în ceea ce privește exporturile. Se estimează că acestea vor atinge în 1980 cifra de 42 mil. t.

★

În peste zece ani, Polonia a exportat aproximativ 100 de obiective chimice. În prezent, Polonia se află printre primii zece producători de sulf din lume, dezvoltînd susținut producția de instalații pentru acid sulfuric. Un număr de 28 de obiective de acest gen a fost exportat în Cehoslovacia, R. D. Germană, R. F. Germania, Ungaria și Uniunea Sovietică. Unei firme vest-germane din Duisburg i-a fost livrată o fabrică de acid sulfuric, cu o capacitate de 300 000 t/an. În următorii ani, în colaborare cu firmele vest-germane Uhde și Siemens întreprinderi poloneze vor construi în Maroc o fabrică cu o capacitate de un milion tone. De asemenea, se prevede exportul unei fabrici de acid sulfuric din pirită, cu o capacitate de producție anuală de 540 000 t. Împreună cu firma franceză Krebs, va fi construită o fabrică de sodă calcinată cu o capacitate de 150 000 t. O mare fabrică de acid sulfuric este construită la Zelingsztedt, în R.D.G., iar alte cinci obiective similare în U.R.S.S.

★

În localitatea Kralupy, la aproximativ 20 km de Praga, vor intra curînd în probe experimentale instalațiile unei moderne rafinării, una din cele mai mari investiții din ultimii ani în Cehoslovacia. Petrolul va fi furnizat de Uniunea Sovietică, printr-o ramificație a conductei „Prietenia". Noul obiectiv, construit în decurs de trei ani, cu participarea Poloniei și Iugoslaviei, va furniza anual aproximativ 1,5 mil. t produse rafinate.

★

La Devnya, în cadrul combinatului chimic, au început probele tehnologice la instalația de superfosfat triplu care va produce anual 157 000 t. Rezultatele obținute pînă acum sînt promițătoare. Instalațiile de acid fosforic de 200 000 t/an P_2O_5 și cea de îngrășăminte complexe de 914 000 t/an au fost gata la sfîrșitul anului 1973. Întregul combinat a fost proiectat de societatea DSM și construit în colaborare cu Copée-Rust.

INDUSTRIA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE ÎN R. P. BULGARIA.

Necesitățile legate de creșterea producției agricole, care ocupă o pondere importantă în exportul de produse al acestei țări, au determinat în ultimii ani o amplă dezvoltare a industriei de îngrășăminte chimice. Specialiștii apreciază că, prin folosirea îngrășămintelor și a antidăunătorilor, producția agricolă s-a dublat. Consumul de îngrășăminte chimice pe hectarul de teren arabil a crescut de la 2,3 kg în 1955, la 133,9 kg în anul 1970, iar pentru anul 1975 este planificat un consum de 210 kg elemente nutritive. Producția de îngrășăminte chimice a Bulgariei a crescut, în perioada 1655—1975 după cum rezultă din tabela 1.

Tabela 1

în mii t

	1955	1960	1965	1970	1975
Total	31,2	124,4	339,5	434,4	1150
din care:					
— îngrășăminte cu azot	31,2	83,6	245,8	286,8	700
— îngrășăminte cu fosfor	—	40,8	93,7	147,5	450

Consumul de îngrășăminte chimice a înregistrat, în perioada 1955—1970, dinamica redată în tabela 2, a și b.

Tabela 2 a

în mii t elemente nutritive

	1955	1960	1965	1970
Total	34,5	156,5	360,7	638,8
din care:				
— îngrășăminte cu azot	26,9	100,6	219,1	378,8
— îngrășăminte cu fosfor	8,0	50,0	131,5	235,0
— îngrășăminte cu potasiu	0,5	5,9	10,1	25,0

Tabela 2 b

în kg/ha teren arabil

	1955	1960	1965	1970
Total	7,4	32,0	74,8	133,9
din care:				
— îngrășăminte cu azot (N)	5,6	20,6	45,4	79,4
— îngrășăminte cu fosfor (P_2O_5)	1,7	10,2	27,3	49,3
— îngrășăminte cu potasiu (K_2O)	0,1	1,2	2,5	5,2

Producția de îngrășăminte cu azot s-a axat, în principal în perioada 1955—1965, pe azotat de amoniu. După anul 1965, s-a dezvoltat puternic producția de uree. În tabela 3 este indicată în mii tone dinamica producției de îngrășăminte cu azot pe sortimente, la producția de uree fiind inclusă și cea destinată altor utilizări.

În Bulgaria, începînd din anul 1960, apele amoniacale conținînd 20% N au început să fie utilizate direct în sol cu rezultate foarte bune. După părerea specialiștilor bulgari, dacă

Tabela 3

	1955	1960	1965	1970
— Îngrășăminte cu azot total producție fizică	94,1	347,8	733,8	856,1
din care:				
— azotat de amoniu	85,8	235,4	690,8	743,7
— azotat de sodiu	7,9	10,6	12,9	13,8
— sulful de amoniu	0,4	1,0	13,2	71,7
— ape amoniacale	—	0,2	16,9	26,8
— uree	1,8	4,3	31,8	666,7

costul unei tone de azot în sulfatul de amoniu este luat ca 100%, costul unei tone de azot în amoniac revine la 20%, în azotat de amoniu la 30% și în uree la 50%. Producția de îngrășăminte cu azot a început în Bulgaria în anul 1952, prin construirea cu ajutorul Uniunii Sovietice a Combinatului de îngrășăminte cu azot de la Dimitrovgrad, care dispunea inițial de o capacitate de producție de 70 000 t/an azotat de amoniu. Ulterior, capacitatea de producție a acestui combinat a fost extinsă la 120 000 t/an azotat de amoniu cu 34% N. În anul 1963, s-a construit un al doilea combinat de îngrășăminte cu azot la Stara Zagora, care dispune de o capacitate de producție de 150 000 t azotat de amoniu anual.

În anul 1967 s-a construit Combinatul chimic de la Vrața, care dispune de o capacitate de producție de 400 000 t/an amoniac, 600 000 t/an uree și 200 000 t/an ape amoniacale. Acest combinat folosește ca materie primă gazele naturale din regiunea Ceren.

La Paveljanovo, în apropiere de Varna, a început, la sfîrșitul anului 1968, construcția celui de-al patrulea combinat de îngrășăminte chimice profilat pe producția de îngrășăminte complexe cu un conținut de pînă la 50% elemente fertilizante. Amoniacul se fabrică după schema folosită și la Combinatul de la Vrața, numai că în locul gazelor naturale, ca sursă de hidrogen, se folosesc fracțiuni petroliere lichide. Prin punerea în funcțiune a acestui combinat, producția de îngrășăminte cu azot a Bulgariei va atinge în anul 1975 700 000 t azot. Producția de îngrășăminte cu fosfor se bazează în Bulgaria pe importul de apatite din Uniunea Sovietică și de fosforite din Tunisia și Maroc. În anul 1968, s-a acordat Tunisiei un credit pentru descoperirea unor noi rezerve geologice de fosforite, pentru extragerea acestora și livrarea lor în Bulgaria. În afară de aceasta, Bulgaria a încheiat cu Marocul un contract de colaborare prin care se livrează fosforite Bulgariei, în compensație cu alte mărfuri. Importul total de fosforite și concentrate de apatite al Bulgariei a crescut de la 109 800 t în 1960 la 287 800 t în 1965 și, respectiv, la 448 800 t în anul 1970. Producția de îngrășăminte fosfatice, exprimată în mii tone P_2O_5, a crescut de la 40,8 în 1960 la 93,7 în 1965 și, respectiv, 147,6 în 1970. Ca urmare a creșterii producției proprii, importul de îngrășăminte chimice al Bulgariei a scăzut continuu, atingînd în anul 1970 circa 50% din consumul total. Producția de îngrășăminte cu fosfor a început în

Bulgaria în anul 1957, prin fabricarea superfosfatului la Combinatul chimic de la Dimitrovgrad. În anul 1967, întreaga producție de superfosfat avea o concentrație medie de 19% P_2O_5. Din 1967, a început fabricația de superfosfat dublu, cu un conținut între 38 și 44% P_2O_5. În prezent, din producția totală de superfosfat, 80% se livrează sub formă de superfosfat dublu și numai 20% sub formă de superfosfat simplu. În anul 1972 a început construcția combinatului chimic de la Poveljanovo, care deține o instalație de superfosfat dublu cu o capacitate de producție de 150 000 t/an P_2O_5, din care 160 000 t vor fi livrate sub formă de îngrășăminte mixte. Pe baza dezvoltărilor prevăzute, în anul 1975 producția de îngrășăminte fosfatice va atinge 450 000 t/an, acoperind 80% din necesarul țării.

În ceea ce privește îngrășămintele potasice, acestea se importă din R. D. Germană și din Uniunea Sovietică. Producția de antidăunători a început în Bulgaria cu fabricarea de oxiclorură de cupru din anul 1954. În anii care au urmat, în afara creșterii volumului producției, a avut loc și o largă diversificare. Volumul total al producției de antidăunători a crescut de la 2 000 t în anul 1960 la 6 300 t în anul 1965, pentru a atinge 14 600 t în 1970. Pentru dezvoltarea acestei producții s-a construit o întreprindere specializată la Plovdiv. În anul 1970, din totalul producției de antidăunători 54% au reprezentat-o fungicidele. Producția de fungicide din 1970 a acoperit nu numai necesarul intern de 3 000 t, ci a fost destinată și exportului.

Insecticidele au reprezentat în anul 1970 43% din totalul producției de antidăunători. În actualul cincinal, producția de antidăunători a crescut rapid prin construirea unor noi instalații moderne, din care se menționează: produse organofosforice (1500 t/an), săruri de cupru (5 000 t/an), cuprozin (5 000 t/an) și derivați triazinici (1 600 t/an).

(Chem. Techn. 9/74)

INDICII DE DEZVOLTARE AI R. S. CEHOSLOVACE PÎNĂ ÎN ANUL 1990.

În R. S. Cehoslovacă s-au dat publicității indicii de dezvoltare a industriei chimice pînă în anul 1990. Dinamica producție principalelor produse ale industriei chimice, exprimate în mii tone, este redată în tabela 4.

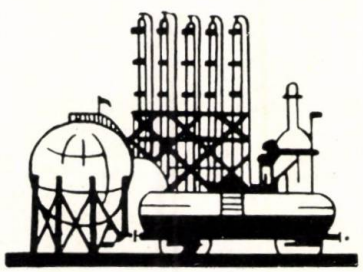
Tabela 4

	1970	1975	1980	1985	1990
Benzină	900	1 500	2 750	4 100	4 570
Acid sulfuric	1 100	1 400	1 600	2 000	2 100
Amoniac	525	900	1 330	1 340	1 860
Carbonat de sodiu	104	110	160	160	160
Îngrășăminte	709	1 015	1 400	1 700	1 600
Etilenă	120	300	680	1 010	1 250
Metanol	77	85	300	350	450
Benzen	106	160	340	360	550
Fenol	33	40	58	80	90
Caprolactamă	26	33	55	100	100
Polietilenă de joasă densitate	29	70	120	120	140
Polietilenă de înaltă densitate	—	60	100	140	140
Polipropilenă	—	110	140	150	180
PVC	40	140	240	280	310
Polistiren	23	57	70	90	120
Cauciuc sintetic	49	60	115	195	250
Fibre poliamidice	21	33	39	51	69
Fibre poliesterice	8	20	54	73	120
Fibre polipropilenice	1	8	20	27	30
Lacuri și vopsele	165	220	286	355	410
Celuloză	653	735	855	900	905

Pentru realizarea acestei creșteri de producție se întrevede următoarea dinamică a importului de materii prime, în mii tone:

	1970	1975	1980	1985	1990
Sulf	360	500	640	650	740
Fosfați (P_5O_2)	330	400	480	520	550
Sare	660	730	1 100	1 300	1 400
Clorură de potasiu (K_2O)	490	590	690	720	800
Țiței	10	18	26	34	41
Gaze pt. chimizare, mrd. m^3	0,3	0,8	1,1	1,2	1,4

ECN 649/74



documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Sistematica agenţilor de dispersie. Funcţia agenţilor de dispersie se bazează pe modificarea interacţiunilor fizico-chimice între particulele dispersiei în sensul că forţele de coeziune sînt slăbite şi (sau) forţele de atracţie sînt întărite.
În articol se prezintă o privire de ansamblu asupra interacţiunilor fizico-chimice dintre particulele unei dispersii care determină gradul de aglomerare, în lumina teoriei DLVO (stabilită independent de Derjaquin şi Landau, precum şi de Vervey şi Overbeek) ţinînd seama de noile cunoştinţe referitoare la interacţiunea van der Waals şi interacţiunea electrostatică. În continuare se discută o sistematică a funcţiilor agenţilor de dispersie, completată cu indicaţii pentru algere şi caracterizarea agenţilor de dispersie în gaze şi lichide, în special a agenţilor activi de suprafaţă, ionici şi neionici.
Lucrarea are 51 de referinţe bibliografice.
Koglin, B., Chem. – Ing. – Tech., **46**, nr. 17 sept. 1974, p. 720–726.

Sorbţia combinaţiilor cu sulf pe site moleculare zeolitice. Înlăturarea combinaţiilor cu sulf şi a hidrogenului sulfurat din gaze naturale şi produse petroliere are mare însemnătate. Ea se poate realiza pe baza unei reacţii chimice sau a unui proces de absorbţie sau cu ajutorul sitelor moleculare.
Interacţiunile între hidrocarburi şi combinaţii cu sulf, în special în fază lichidă, cum şi o eventuală coadsorbţie a hidrocarburilor pot slăbi capacitatea de adsorbţie a combinaţiilor cu sulf pe site moleculare. Viteza de adsorbţie mai depinde şi de constituţia combinaţiilor cu sulf, cum şi de structura sitelor moleculare.
Cercetîndu-se comportarea sitelor moleculare de tip X (mărimea porilor: 8 Å) s-a constatat că hidrocarburile aromatice şi combinaţiile polarizabile perturbă adsorbţia combinaţiilor cu sulf. Adsorbţia mercaptanilor duce la formare de disulfuri. Desorbţia combinaţiilor cu sulf adsorbite este posibilă în fază lichidă la temperatura camerei. Sulfurile şi disulfurile se desorb mai uşor decît mercaptanii.
Bergk, K., H. şi Wolf, F., Z. Chem., **14**, nr. 9, sept. 1974, p. 344–349.

Studiul polimerizării compuşilor vanadiului pentavalent prin metoda reacţiilor rapide. În cazul acidulării soluţiilor de vanadat de sodiu cu acizii clorhidric sau cloric are loc formarea unor forme polinucleare ale vanadiului pentavalent. Constanta vitezei reacţiei de formare a formei trinucleare are valoarea de $(144{,}0 \pm 11{,}7)\ s^{-1}$, această valoare micşorîndu-se în seria $HClO_4 > HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$. Gradul de polimerizare creşte cu creşterea concentraţiei vanadatului de sodiu, ajungînd pînă la formarea ionului de decavanadat, la o valoare a constantei vitezei de reacţie de $(18{,}0 \pm 1{,}5)\ s^{-1}$.
Romanov, V. F., J. Neorg. Him., **19**, nr. 8, aug. 1974, p. 2101–2105.

Metodă bazată pe adsorbţie pentru determinarea constantelor de ionizare a electroliţilor organici slabi. A fost elaborată o nouă metodă de determinare a constantelor de ionizare a electroliţilor organici slabi, bazată pe trasarea izotermelor de adsorbţie pe cărbune activ a electroliţilor respectivi, determinate la două valori diferite ale *p*H-ului. Una din valori, corespunzătoare izotermei de adsorbţie maxime, indică prezenţa în exclusivitate a moleculelor nedisociate, iar a doua valoare indică ionizarea parţială a electrolitului. Pentru exemplificare se dau valorile pK_a ale următorilor electroliţi slabi: anilină, m-cloranilină, m-nitrofenol, acid m-hidroxibenzoic, acid m-aminobenzensulfonic, fenil-metil-pirazolonă.
Levcenko, T. M. şi Koganovski, A. M., Ucr. Him. J., **40**, nr. 8, aug. 1974, p. 816–819.

Reacţia clorului cu clorură de vinil într-o coloană cu bule. I. Determinarea constantei de viteză. A fost studiată reacţia în stare staţionară, între clorura de vinil şi clor într-o coloană cu bule, între 43 şi 85°C, folosind produsele de reacţie lichide drept fază continuă. Cele două gaze au fost injectate în reactor fie în mod separat, folosind un barbotor cu curgere separată, fie amestecate în prealabil, folosind un barbotor cu preamestecare. Faptul că în ambele cazuri se obţin rezultate similare sugerează că în condiţiile studiate, transferul de masă şi reacţia chimică nu sînt cuplate. Experienţele sugerează, de asemenea, că coloana cu bule a fost bine amestecată, vitezele de transfer de masă fiind independente de viteza totală de curgere a gazului. Variabilele semnificative sînt temperatura şi raportul dintre gazele reactante.
S-a calculat constanta de viteză la patru temperaturi, ea fiind de ordinul doi.
Mc Iver, R. G. şi Ratcliffe, Y. S., Trans. Instn., Chem. Engrs., **52**, nr. 3, iul. 1974, p. 269–275.

Modelarea matematică a oxidării olefinelor pe catalizatori de oxizi. I. Propenă la acroleină pe oxid de staniu – oxid de antimoniu. Practic, nu există date cinetice cu privire la oxidarea catalitică a propenei pe oxid de staniu — oxid de antimoniu.
Scopul lucrării a fost tocmai obţinerea unor asemenea date pentru ca pe baza lor să se dezvolte un model matematic al reacţiei. S-a lucrat cu un reactor cu agitare, cu o mare viteză de recirculare internă a gazelor, pentru a reduce la proporţii neglijabile influenţele de transfer de căldură, şi de masă. Catalizatorul de oxizi avea raportul atomic Sb: Sn de 4 : 1, considerat a fi optim pentru o rezistenţă mecanică maximă. Datele experimentale au fost împreunate cu ajutorul unei proceduri a celor mai mici pătrate, neliniară în patru modele bazate pe izoterme Langmuir. Cel mai adecvat din aceste modele consideră două tipuri de centre active: un tip cu afinitate pentru oxigen, celălalt cu afinitate pentru propenă. Suprafaţa centrelor cu activitate pentru oxigen variază cu temperatura de lucru şi vîrsta catalizatorului.
Reactorul descris este capabil să dea date cinetice semnificative.
Lucrarea are 31 de referinţe bibliografice.
Cartlidge, J., McGrath, L. şi Wilson, S. H., Trans. Instn. Chem. Engrs., **52** nr. 3, iul. 1974, p. 222–227.

Comportarea radicalilor O_2^- şi O^- pe catalizator V_2O_5-SiO_2. Cu ajutorul spectroscopiei RES a fost studiată comportarea radicalilor de oxigen, O_2^- şi O^- adsorbiţi pe catalizatorul V_2O_5—SiO_2, parţial redus. După izotermele de adsorbţie a oxigenului, la oxidarea propenei, pe catalizator de V_2O_5 — parţial redus (5% gr.) — SiO_2, la temperatura camerei, oxigenul este adsorbit în cea mai mare parte în stare moleculară, suma cantităţilor speciilor O_2^- şi O^- reprezentînd mai puţin de 10% din cantitatea totală de oxigen adsorbit. Formarea radicalului O^- este favorizată de un grad mare de reducere a catalizatorului, un conţinut ridicat de V_2O_5 şi o presiune scăzută de oxigen. Din analizele cantitative ale produselor de reacţie se conclude că la oxidarea propenei numai O_2^- şi nu O^-, este specia activă a reacţiei. Se sugerează că oxidarea propenei la temperatura camerei cu radicali O_2^- se efectuează printr-un intermediar cu structură epoxidică.
Yoshida, S., Matsuzaki, T., Kashiwazaki, T., Mori, K. şi Tarama, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, nr. 7 iul. 1974., p. 1564–1567.

INGINERIE CHIMICĂ

Proiectarea schimbătorilor de căldură pentru lichide în curgere laminară. Articolul prezintă modul în care trebuie aplicate ecuaţiile uzuale pentru proiectarea schimbătorilor de căldură care operează în regim de curgere laminară cu lichide ca uleiuri vîscoase sau polimeri topiţi. Asemenea lichide au coeficienţi de transfer de căldură

care variază invers pe măsură ce creşte distanţa de la intrarea tubului, pînă la o anumită valoare, după care devin constanţi. Sînt discutaţi: coeficientul de transfer de căldură, viteza transferului de căldură, integrarea ecuaţiei de transfer de căldură, calcularea coeficientului mediu etc.

Madsen, N., Chem. Eng., aug. 1974, p. 92–98.

CHIMIE ANORGANICĂ

Grupe funcţionale pe suprafaţă de solide. Sînt descrise cercetările cu privire la natura şi cantitatea unor atomi străini legaţi chimic, comportarea lor chimică şi influenţa lor asupra proprietăţilor de suprafaţă ale solidelor. Ca exemple sînt tratate reţele pur covalente (diamant şi carbon paracristalin derivat de la reţeaua grafitului), o reţea covalentă puternic polarizată (SiO_2) şi o reţea cu legături predominant ionice (TiO_2). Sînt descrise combinaţiile de suprafaţă, în special oxizi — în cazul diamantului şi oxizii — bazici şi acizi — care se pot forma la suprafaţa carbonului paracristalin derivat de la grafit. S-a constatat că la suprafaţă SiO_2 are grupe OH slab acide pe care se pot efectua reacţii chimice. În schimb TiO_2 are la suprafaţă atît grupe OH acide, cît şi ioni OH^-, deci este posibilă atît o adsorbţie prin schimb cationic, cît şi o adsorbţie prin schimb anionic. Structura suprafeţei bioxidului de titan are rol important şi în reacţiile de fotooxidare. Se dau exemple, de asemenea, reacţii.

Boehm., P., Chem. – Ing. – Tech., **46**, nr. 17, sept. 1974, p. 716–719.

Reacţia grafitului cu hexafluorură de molibden. Structura cristalină specifică a grafitului, caracterizată prin absenţa unor legături chimice între straturile paralele, permite introducerea în reţeaua grafitului a unor substanţe monoatomice sau monomoleculare, cu formarea unor compuşi stratificaţi ai grafitului. La temperatura de 24°C şi la presiunea de 523,6 mm. Hg, în urma reacţiei dintre grafit şi MoF_6, a fost obţinut un compus cu compoziţia $C_{7,64}MoF_6$, cu un conţinut de 67, 78% MoF_6.

Opalovski, A. A., Kuzneţov, V. M., Ciceagov, I. V., Nazarov, A. S., şi Uminski, A. A., J. Neorg. Him., **19**, nr. 8, aug. 1974, p. 2071–2073.

Obţinerea dibromurii de germaniu. A fost pusă la punct o nouă metodă de obţinere a dibromurii de germaniu, $GeBr_2$, bazată pe reacţia dintre hidroxidul de germaniu bivalent şi acid bromhidric. Dibromura de germaniu se prezintă sub formă de cristale de culoare galbenă. În aer, la temperatura ambiantă, $GeBr_2$ se hidratează; în intervalul de temperatură 180—220°C se oxidează, iar la temperaturi de 385—410°C se descompune total.

Zakolodeajnaia, O. V., Nagunov, R. L. şi Kovalevskaia, I. P., J. Neorg. Him., **19**, nr. 8, aug. 1974, p. 2269–2270.

Cercetarea caracteristicilor structurale ale unor materiale refractare cu tripolifosfat de sodiu. S-a cercetat reacţia tripolifosfatului de sodiu cu argila şi şamota la temperaturi de 110, 600 şi 900°C. S-a stabilit că tripolifosfatul de sodiu (cu un conţinut de 54% P_2O_5 şi 90% $Na_5P_3O_{10}$) introdus în masa de argilă şi şamotă a betonului, reacţionează cu argila, formînd o legătură de hidrogen cu hidroxizii metalelor din coalinit şi monotermit. La temperaturi de 600 şi 900°C, liantul fosfatoargilos reacţionează cu mulitul din şamotă, prin pătrunderea izomorfă a ionilor fosfat în reţeaua cristalină a mulitului. Betonul cu tripolifosfat prezintă o rezistenţă mecanică maximă la un conţinut de 2,5—3% tripolifosfat în raport cu un amestec 100% (argilă + şamotă).

Peşehonov, N. D. şi Braghina, M. I., Neorg. Materiali, **10**, nr. 7, iul. 1974, p. 1320–1323.

Condiţii pentru formarea Fe_3O_4 prin oxidarea la aer a suspensiilor de $Fe(OH)_2$. Pentru stabilirea condiţiilor optime de formare a Fe_3O_4 prin oxidare la aer a $Fe(OH)_2$, s-au preparat suspensii de $Fe(OH)_2$ amestecînd soluţii de NaOH şi de $FeSO_4$ în diverse raporturi ($R = 2NaOH/FeSO_4$, variind între 0,1 şi 4,0, care apoi au fost supuse oxidării la aer, la diferite temperaturi (între 5 şi 85°C). Produsele oxidării au fost apoi studiate prin diverse metode. S-a constatat că, în general, Fe_3O_4 se formează la temperaturi mai ridicate decît FeOOH; temperatura de formare scade cînd R este aproximativ 1,0. În suspensii neutre ($R < 1$), formarea FeO_4 se face prin intermediul ruginii verzi sau a unui amestec de rugină verde şi $Fe(OH)_2$. La continuarea oxidării, Fe_3O_4, trece în γ-Fe_2O_3, şi apoi într-un amestec de α-FeOOH şi $NaFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ sau α-Fe_2O_3. În suspensii alcaline ($R > 1$) rezultă direct Fe_3O_4. Se sugerează că Fe_3O_4 se formează în apropierea suprafeţei particulelor de $Fe(OH)_2$.

Kiyama, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, nr. 7, iul. 1974, p. 1646–1650.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Reacţia între componentele sistemelor Cd-Sb şi Zn-Sb în stare lichidă. S-au cercetat viscozitatea şi conductibilitatea electrică a topiturilor din sistemele Cd—Sb şi Zn—Sb în domeniul compoziţiilor cu 50—60% atomice Sb. S-a constatat o creştere anormală a viscozităţii topiturilor la temperaturile de circa 600 şi 700°C, corespunzătoare formării compuşilor CdSb şi ZnSb. Pe baza analizei izotermelor de viscozitate şi conductibilitate electrică au fost trase unele concluzii privind stabilitatea termică a compuşilor ZnSb, Zn_4Sb_3, Zn_3Sb_2 şi CdSb, Cd_4Sb_3, Cd_3Sb_2.

Cijevskaia, S. N., Danilcenko, V. A. şi Kurbatov, V. P., Neorg. Materiali, **10**, nr. 8, aug. 1974, p. 1397–1400.

Studiul aliajelor din sistemele Au-Ga şi Si-Au-Ga. Aliajele din sistemele Au-Ga şi Si-Au-Ga se utilizează pentru confecţionarea contactelor şi a dispozitivelor semiconductoare. S-au cercetat aliajele Au-Ga cu un conţinut pînă la 11,5% Ga şi de asemenea sistemele Si-(Au + +1% Ga) şi Si-(Au + 3,5% Ga), cu un conţinut de 1, 2, 5, 10, 15 şi 20% Si. Au fost trasate diagramele de echilibru corespunzătoare şi s-au determinat caracteristicile fizice şi mecanice fundamentale ale aliajelor cercetate.

Kuzneţov, G. M. şi Smelev, I. I., Neorg. Materiali, **10**, nr. 7, iul. 1974, p. 1257–1262.

Repartiţia telurului în GaP în timpul procesului de topire zonară orizontală. În tehnologia producerii dispozitivelor electroluminiscente din GaP, se folosesc aliajele de GaP cu Zn şi Te. S-au cercetat comportarea aliajelor GaP cu Te în decursul procesului de topire zonară orizontală şi s-au determinat: coeficientul de evaporare a Te din topitura de GaP, concentraţia de echilibru a Te la 1550°C şi coeficienţii de repartiţie a Te în GaP, la diferite viteze de cristalizare.

Scegaleva, V. F., Marina, L. I. şi Naşelski, A. I., Neorg. Materiali, **10**, nr. 8, aug. 1974, p. 1406–1408.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Oxidarea electrochimică a molibdenului. S-a cercetat procesul de oxidare electrochimică a molibdenitului, în vederea elaborării unei tehnologii de extragere a molibdenului din minereuri formate din sulfuri. S-a stabilit că în soluţii de HCl, viteza procesului de oxidare anodică depinde de *p*H-ul mediului şi este practic independentă de concentraţia ionilor clor din soluţie.

Rojdestvenskaia, Z. B., Nazalov, I. F. şi Zaharevskaia, G. N., Izv. Visşih. Uncebn. Zavadenii, Him. i. Him. Technol., **17**, nr. 8, 1974, p. 1197–1199.

Influenţa unor săruri de amoniu asupra procesului de reducere catodică a complecşilor zincului cu tripolifosfaţi. În procesul de depunere catodică a zincului se folosesc băi de electrolit netoxic pe bază de tripolifosfat de zinc. S-a cercetat influenţa unor adaosuri mici de săruri de amoniu (NH_4Cl, NH_4Br, $N(C_2H_5)_5Br$) asupra procesului de depunere catodică a zincului dintr-un electrolit care conţinea 0,1 mol/l sulfat de zinc şi 0,2 mol/l tripolifosfat de amoniu. S-a stabilit că în prezenţa NH_4Cl se obţin depuneri de zinc compacte, de culoare deschisă; adaosurile de NH_4Br nu influenţează caracterul depunerilor, iar cele de bromură de tetraetilamoniu înrăutăţesc calitatea depunerilor.

Balter, A. M., Petrova, L. P. şi Rîbakova, V. N., Izv. Visşih Ucebn. Zavadenii, Himi. Him. Technol. **17**, nr. 8, 1974, p. 1200–1203.

Studiul clorurării ferofosforului. Procesul de clorurare a ferofosforului poate fi aplicat în vederea producerii clorurilor de siliciu, fier şi fosfor. S-a cercetat procesul de clorurare, folosind ferofosfor de diferite compoziţii chimice (8,9—27,4% P; 51,6—67,9% Fe; 1,6—30,8% Si), cu clor gazos, la temperaturi de 750—800°C. Pe baza datelor experimentale au fost determinaţi parametrii

fundamentali ai procesului, şi anume: variaţia randamentului procesului în funcţie de debitul de clor la clorurare şi de suprafaţa, cantitatea şi compoziţia ferofosforului utilizat.

Teterevkov, A. I. şi Tumanov, V. V., J. Pricl. Him., **47**, nr. 7, iul. 1974, p. 1450–1454.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Relativ la procesul de amonizare a extractului azotic de fosforite, în prezenţa cărbunilor bruni. S-a stabilit posibilitatea prelucrării în prezenţă de lignit a extractului azotic, rezultat în urma atacului fosforitelor cu acid azotic, în vederea producerii de îngrăşăminte fosforoase. Procedeul se bazează pe reacţia dintre ionii de calciu în exces, aflaţi în extractul azotic şi acizii humici din lignit, cu amonizarea concomitentă a masei de reacţie. A fost pusă la punct tehnologia procesului, care constă în atacul fosforitelor cu o soluţie 45% HNO_3, la temperatura de 50°C, urmată de reacţia de neutralizare a H_3PO_4, efectuată cu humaţi de amoniu, obţinuţi din lignit. Se obţin îngrăşăminte cu un conţinut de 96—98% P_2O_5 asimilabil şi 45—48% P_2O_5 solubil în apă.

Usmanov, M. H., Şapiro, L. V., Kucikarov, A. B. şi Mirzaev, F. M., Izv. Vîsşih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol. **17**, nr. 8, 1974, p. 1193–1196.

Politerma sistemului $CO(NH_2)_2$ — $CoSO_4$—H_2O. În vederea stabilirii tehnologiei optime de obţinere a microîngrăşămintelor cu cobalt, s-a studiat politerma sistemului $CO(NH_2)_2$—$CoSO_4$—H_2O în intervalul temperaturilor cuprinse între —15,5 pînă la +44,7°C. S-a demonstrat că introducerea sulfatului de cobalt în cantitate de 16,7% în amestecul eutectic binar uree—apă duce la o scădere a conţinutului de uree în soluţie de 0,9%, iar temperatura de cristalizare scade cu 5°C. Conţinuturile de uree şi de sulfat de cobalt în eutecticul sistemului ternar, reprezintă, corespunzător, 97,2 şi 86,5%, în raport cu conţinutul de $CO(NH_2)_2$ şi $CoSO_4$ din eutecticele sistemelor binare cu apa.

Ganz, S. N., Karceski, A. V., Braghinskaia, R. I. şi Repka, G. I., J. Pricl. Him., **47** nr. 7, iul. 1974, p. 1494–1497.

Procedeu continuu pentru obţinerea îngrăşămintelor lichide complexe de tipul 10—34—0 pe bază de acid fosforic de extracţie. Se propune o nouă tehnologie pentru obţinerea îngrăşămintelor lichide complexe de tip N—P, pornind de la acid fosforic de extracţie, fără a se trece prin etapele distincte de obţinere a acidului polifosforic şi a polifosfaţilor de amoniu. Procedeul constă, în esenţă, în obţinerea — într-un reactor unic — a unei topituri de fosfaţi şi polifosfaţi de amoniu, urmată de dizolvarea topiturii în soluţii amoniacale sau de carbamidă. Se prezintă schema instalaţiei şi parametrii procesului tehnologic.

Kocetkov, V. N., J. Pricl. Him., **47** nr. 7, iul. 1974, p. 1445–1449.

CHIMIE ORGANICĂ

Carbonilarea alcoolilor, olefinelor şi hidrocarburilor saturate cu CO în sistem Ag (I) — H_2SO_4. A fost studiată folosirea ionului carbonilului de argint, $Ag(CO)_n^+$, drept catalizator la carbonilarea alcoolilor, olefinelor şi hidrocarburilor saturate. Acest ion se formează din compuşi de Ag şi CO absorbit în M_2SO_4 concentrat:

$$Ag^+ + n\,CO \rightleftarrows Ag(CO)_n^+ \qquad n = 1 \sim 2$$

În prezenţa lui, olefinele sau alcoolii reacţionează cu CO formînd acizi carboxilici terţiari. Condiţiile de reacţie sînt: cantitatea de compus de Ag = circa 0,2 mol/l; concentraţia de H_2SO_4 = peste 90%, temperatura = 0—40°t. Hidrocarburi saturate, avînd un hidrogen terţiar reacţionează, de asemenea, cu CO, în prezenţă de alcooli sau olefine, formînd acizi carboxilici terţiari.

Souma, Y., şi Sano, H., Bull. Soc. Chem. Japan, **47** nr. 7, iul. 1974, p. 1717–1719.

ANTIDĂUNĂTORI

Fotochimia unor compuşi bioactivi. Fotodegradarea, în multe faze, a basalinului. Studiile de laborator asupra fotochimiei pesticidelor au mare însemnătate pentru formularea parametrilor de folosire şi rezistenţă.

Autorii au studiat fotoliza bazalinului, un ierbicid experimental de compoziţie N- (2-cloretil)-2,6-dinitro-N-propil-4-trifluormetilbenzenamină. Studiile au fost efectuate în soluţie, ca strat subţire pe plăci de silice şi pe sol, la lumină solară naturală şi artificială. S-au determinat produsele de fotoliză prin spectrometrie de masă şi RMN şi s-au comparat rezultatele obţinute la fotoliza în condiţii de laborator cu cele în condiţiile luminii solare naturale. S-a constatat că degradarea fotochimică are ca faze mai importante: dezalchilare, formare de benzimidazol şi formare de chinoxalină.

În condiţii de laborator o soluţie 5,0 p.p.m. de bazalin are un timp de înjumătăţire de 27 mm, manifestă o cinetică de ordinul zero, cu conversie de 60% şi cu o constantă de viteză de dispariţie de $2{,}6 \times 10^{-7}$ mol/(l. min.).

Nilles, G. P. şi Zabik, M. J., J. Agr. Food. Chem., **22**, nr. 4, iul.-aug. 1974, p. 684–688.

Fotochimia N-sec. — butil-4-terţ.-butil -2,6-dinitroanilinei. Erbicidele din clasa 2,6-dinitroaniline absorb puternic lumina în regiunea vizibilă (350—450 nm) a spectrului. Ele suferă descompuneri fotochimice, aşa cum s-a dovedit la trifluoralin (α-α-α-trifluor, 2,6-dinitro-N,N-dipropil-*p*-toluidină).

Autorii au studiat comportarea la fotoliză a erbicidului N *sec*-butil-4-*terţ*-2,6-dinitroanilinei, sub acţiunea luminii solare naturale şi artificiale şi a luminii produse de o lampă cu vapori de mercur. S-a observat că produsul se descompune fotochimic cu mai puţină uşurinţă, decît alte erbicide din aceeaşi clasă: produsele de fotodescompunere în suspensie apoasă expusă la lumina solară sînt similare celor formate la lungimi de undă mai mici. Produsul principal de descompunere este un nitrozoderivat dezalchilat: 4-*terţ*-butil-2-nitro-6-nitrozanilină. De asemenea, au fost studiate structurile produselor secundare de descompunere. Pe baza rezultatelor obţinute se propune mecanismul reacţiei fotochimice.

Plimmer, J. R. şi Klingebiel, U. I., J. Agr. Good. Chem., **2**, nr. 4, iul.-aug. 1974, p. 689–692.

MEDICAMENTE

Agenţi antiinflamatorii nesteroidici: derivaţi ai acidului 4-fenilbutiric şi acidului 4-fenil-4-oxobutiric. Întrucît utilizarea terapeutică a multor agenţi antiinflamatori nesteroidici cunoscuţi este mai mult sau mai puţin limitată de anumite fenomene secundare, s-a întreprins prepararea şi examenul farmacologic a unui număr de acizi arilbutirici. S-a pornit pe ideea că o catenă acidă mai lungă ar putea conduce la o mai bună liposolubilitate şi, în cazul unui număr par de atomi de carbon, la o posibilitate de β-oxidare în organism, conducînd la structuri active. Ca urmare au fost preparaţi un număr de acizi 4-arilbutirici, substituiţi în mod diferit în poziţiile *para* şi *meta* în aril. Substituenţii în poziţia *para* sînt radicalii alchil: izopropil *terţ*-butil, ciclohexil; în poziţia *meta* au fost fixaţi fie un clor, fie o grupă NO_2. În ceea ce priveşte catena butirică ea poate avea, uneori, o grupă funcţională cetonică în poziţia 4.

Sînt descrise sintezele celor 30 de compuşi, în mare parte noi, derivaţi de la acizii 4-fenilbutiric şi 4-fenil-4-oxobutiric. Studiul activităţii lor antiinflamatorie şi analigezice, precum şi al toxicităţii, a demonstrat superioritatea în aceste privinţe a acidului 4-(3-clor-4-ciclohexil-fenil)-4-oxobutiric (acid bucloxic, 804CB, esfar).

Krausz, F., Demarne, H., Vaillant, J., Brunaud, M, Navarro , J., Arzneim. — Forsch — (Drug Res.), **24**, nr. 9a, 1974. 1360–1364.

COLORANŢI

Studii asupra coloranţilor indigoizi. XII. 2-(4-iod)-tionaftalin-3-indol-indigouri, 2-(4-iod)-8′-tionaftalin- acenaftalin-indigouri şi 2-(4′/7-iod)-tionaftalin-1-acentren-indigouri. Au fost preparaţi şi studiaţi 14 coloranţi 4-iodtioindigoizi cu scopul de a compara proprietăţile lor cu coloranţi 5-iod-, 6-iod- şi 7-iodtioindigoizi descrişi anterior. Şapte coloranţi au fost preparaţi prin condensarea 4-iodtioindoxilului cu isatină şi a unor derivaţi de substituţie ai acesteia. Alţi coloranţi au fost obţinuţi prin condensarea 7-iod-tioindoxilului cu 5,7-dinitro-isatină. De asemenea a fost preparat colorantul tioindigoid 4,4'- diiodtioindigo. Patru coloranţi au fost obţinuţi prin condensarea 4-iodtioindoxilului cu acenaftalinchinono şi derivaţi ai acesteia. În mod separat

s-au mai preparat doi coloranți prin condensarea 4-iod- și 7-iodtioindoxilului cu aceantrachinone, pentru a se putea studia influența nucleului benzenic adițional la reacția cu *o*-dicetocompusul moleculelor reactante.
Au fost determinate spectrele și proprietățile tinctoriale ale coloranților. Maximele de absorbție din spectre sînt discutate în funcție de structura moleculelor substanțelor.

Das, A. K. și Sinha, A. H. J. Indian Chem. Soc., **51**, nr. 5, 1974, p. 569–572.

CHIMIE ANALITICĂ

Influența tratamentului termic și a structurii probei asupra rezultatelor analizelor chimice. S-a cercetat, cu ajutorul analizelor chimice, influența tratamentului termic și a structurii probelor asupra repartiției unor mici cantități de impurități de Sb și Sn in soluțiile solide pe bază de cupru. S-a demonstrat, că în cazul probelor care au suferit variații brusce de temperatură, se pot obține rezultate analitice diferite pentru diverse porțiuni ale aceleiași probe, care se deosebesc între ele prin dimensiunile cristalelor. Diferențele analitice se explică prin neuniformitatea absorbției interne intercristaline a impurităților dozate.

Arharov, V. I. Gaisinskaia, A. M., Deagovet, V. I., Antonov, Z. F. și Marhasin, E. S., Ucr. Him. J., **40**, nr. 8, 1974, p. 862–865.

Cercetarea extracției mercurului sub formă de complecși cu ionii halogenură (sulfocianură) și cristal-violet. S-a cercetat extracția mercurului sub formă de asociați ionici, formați de complecșii halogenați ai mercurului cu cristal-violet în mediu sulfuric. S-a stabilit influența naturii ionului de halogen asupra gradului de extracție a mercurului sub formă de asociați ionici. Au fost determinate constantele vitezei de extracție și s-a stabilit că gradul de extracție a complecșilor scade, în funcție de natura ionului de complexare, în seria: iodură > bromură > rodamură > clorură.

Pilipenko, A. T., Kiș, P. P. și Vitenko, G. M., I. Ucr. Him. **40**, nr. 8, aug. 1974, p. 850–859.

DIVERSE

Purificarea gazelor cu mase de purificare pe bază de cărbune. Mase de purificare pe bază de cărbune, în special cărbune activ, au deosebită însemnătate tehnică, în special de cînd cercetările științifice dirijate au condus la stabilirea parametrilor importanți pentru tehnica adsorbției și la îmbunătățirea procedeelor de activare.
Pe lîngă o adsorbție propriu-zisă, deci o îmbogățire de molecule din faza gazoasă pe suprafața adsorbantului, poate avea loc și o condensare în porii adsorbantului, o așa-numită condensare capilară, care cauzează o îmbogățire suplimentară. Ea prezintă importanță la recuperare de solvenți și explică marea capacitate de adsorbție a cărbunilor activi. Pentru separarea unor cantități mici de substanțe organice sau anorganice se recomandă uneori impregnări, specifice după natura substanței care trebuie îndepărtată. Aceste impregnări pot acționa fie drept partener de reacție, fie drept catalizator. Sînt prezentate caracteristicile pe care trebuie să le posede cărbunii activi pentru a fi folosiți în diferite domenii: separări de gaze, purificări de gaze, purificări de gaze reziduale, recuperări de solvenți etc. De asemenea, sînt descrise, ca exemple de procedee industriale, procedeul Supersorbon pentru recuperare de solvenți, procedeul sulfocarbon pentru purificarea aerului rezidual de la fabricile de viscoză și procedeul Sulfreen, pentru purificarea gazelor reziduale de la cuptoare Claus.

Krill, H. și Wirth, H., Chem. – Ing. – Tech. – **46**, nr. 18, sept. 1974, p. 757–762.

Acțiunea de spălare și degradarea biologică a unor adaosuri de detergenți. Adaosurile de detergenți denumite „builder", deși nu sînt substanțe superficial active, sprijină acțiunea acestora, efect cunoscut sub numele de sinergism. Ele trebuie să răspundă la o serie de cerințe, indicate în articol. Deși tripolifosfatul de sodiu este folosit uzual drept builder, s-a dovedit că există și alte substanțe care l-ar putea înlocui. Acestea pot fi clasificate în următoarele grupe: substanțe anorganice, ca, de exemplu, silicați condensați, — acizi policarboxilici și derivați ai acestora cu mase moleculare mici — cum sînt unii acizi aminocarboxilici sau acizi policarboxilici ciclici, acizi carboxilici polimerizați și copolimerizați (polielectroliți), derivați de produse naturale — în special de celuloză sau amidon —, substanțe tensioactive special modificate. Substanțele propuse să înlocuiască tripolifosfatul de sodiu au fost verificate în ceea ce privește: capacitatea de legare a varului, capacitatea de dispersie, capacitatea de spălare, încrustarea și biodegradabilitatea. Pentru fiecare din clasele de substanțe menționate se dau rezultatele obținute, care sînt discutate comparativ.
Lucrarea are 132 de referința bibliografice.

Merkenich, K., Henning, K. și Gudernasch, H., Seifen Öle-Fette-Wachse, **100** nr. 18, sept. 1974, p. 433–439, 458–460.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE-DOCUMENTARE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
Calea Plevnei 139, telefon 49 22 60, CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30040900, BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; în vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « Arta Grafică ». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

TIMPUL E PREȚIOS! O ANALIZĂ CU AJUTORUL SPECTROFOTOMETRELOR PERKIN-ELMER DUREAZĂ NUMAI 60 SECUNDE

Spectroscopia cu absorbție atomică permite astăzi analizarea urmelor de elemente în produsele alimentare cu o ușurință fără precedent. Această tehnică aduce o dimensiune cu totul nouă în domeniul nostru de analiză.

Determinarea arsenului prin metoda Gutzeit, de exemplu, cu toată sensibilitatea dovedită răpește mult timp, căci numai developarea finală a culorii necesită pînă la 60 minute. Cu ajutorul spectrofotometrelor cu absorbție atomică Perkin-Elmer, *timpul se reduce la 60 secunde !*

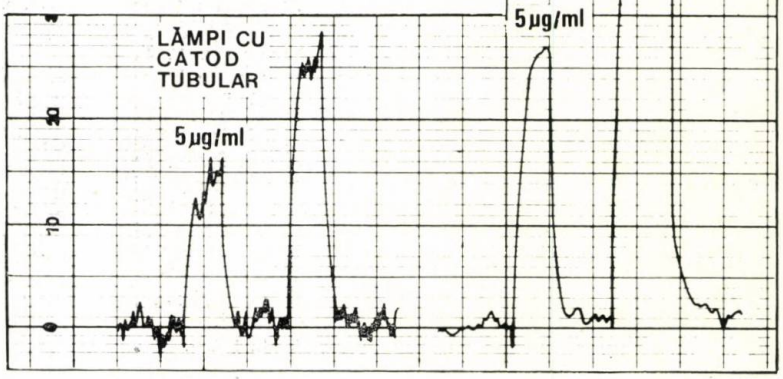
Noile lămpi cu descărcare fără electrozi EDL PERKIN-ELMER oferă sensibilitatea maximă și limitele de detecție cele mai adecvate. În comparație cu lămpile cu catod tubular echivalente, tuburile EDL pentru arsen prezintă o *sensibilitate practic dublă, o luminozitate înzecită* și *limite de detecție îmbunătățite de cel puțin cinci ori*, așa cum rezultă din figura de față. Folosite în montaj cu cuptorul de grafit H. GA., tuburile EDL permit identificarea a 0,01 mg/ml arsen într-o probă de 20 µl., limită net superioară celei de 0,2 p.p.mrd. într-o probă de 100 µl.

Aveți un bun prilej de a vă informa asupra întregii serii de spectrofotometre cu absorbție atomică; ea include modelele 103/107, 503 și cel mai nou model, 360.

Adresa noastră este:
PERKIN-ELMER GmbH
Rotenhofgasse 17
A-1100 Viena-AUSTRIA

LĂMPI CU DESCĂRCARE FĂRĂ ELECTROZI

Îmbunătățirea analizei de arsen prin folosirea lămpilor cu descărcare fără electrozi



ANALIZA PRODUSELOR ALIMENTARE

PUBLICOM

THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY

is present at the International Fair

expoquimia'75 - Barcelona 8-16 march 1975

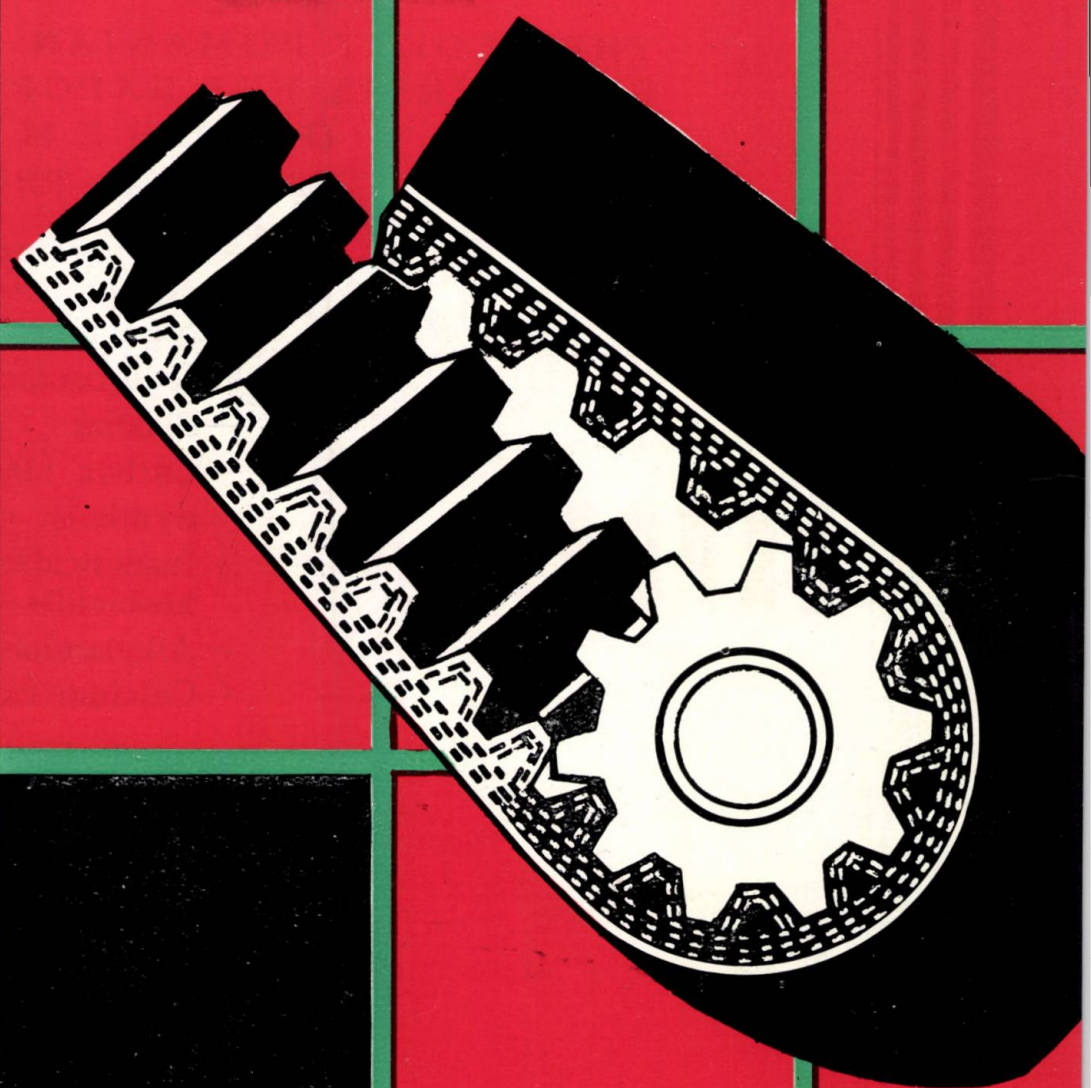
by its foreign trade companies:

CHIMIMPORTEXPORT	— exporter of basic chemical and petrochemical products pharmaceuticals, medicines, pigments, varnishes, paints, reagents, cosmetics, detergents, soaps.
DANUBIANA	— exporter of tyres and technical rubber products, plastics, chemical fertilizers for agriculture, synthetic fibres and yarns.
PETROLEXPORT	— exporter of petroleum products, aromatic hydrocarbons.
ROMCHIM	— importer of technological installations and equipments, engineering and know-how for the chemical, petrochemical and crude-oil processing industries.

THE STANDS 166 — 169 WILL MEET YOU WITH HOSPITALITY

ARTICOLE TEHNICE DIN CAUCIUC

INDISPENSABILE
ÎN INDUSTRIE
AGRICULTURĂ
GOSPODĂRIE



PRODUCĂTOR:

Centrala industrială pentru prelucrarea cauciucului și maselor plastice
Șos. Olteniței 181
București — România

TUBURI ȘI FURTUNURI
BENZI TRANSPORTOARE
INELE (SIMERINGURI)
OBIECTE DE UZ CASNIC

de dimensiuni variate pentru joasă, medie și înaltă presiune și curele trapezoidale de diverse tipodimensiuni și elemente de etanșare cu înalte calități fizice, chimice și mecanice într-o bogată gamă sortimentală

CHIMIMPORTEXPORT

THE OLDEST ROMANIAN STATE ENTERPRISE FOR EXPORT AND IMPORT OF CHEMICAL PRODUCTS = TRADITION + PROGRESS

EXPORTS :

- —Solvents and intermediate products for organic syntheses
- —Chlorosodic products
- —Plastics
- —Carbon black
- —Synthetic rubber
- —Insecticides and herbicides
- —Alkylamines
- —Calcium carbide

as well as:

- —Pharmaceutical substances and specialities
- —Dyestuffs and organic pigments
- —Paints and varnishes
- —Printing inks
- —Plasticizers
- —Cosmetics and perfumery products
- —Chemical reagents

Our address:

CHIMIMPORTEXPORT

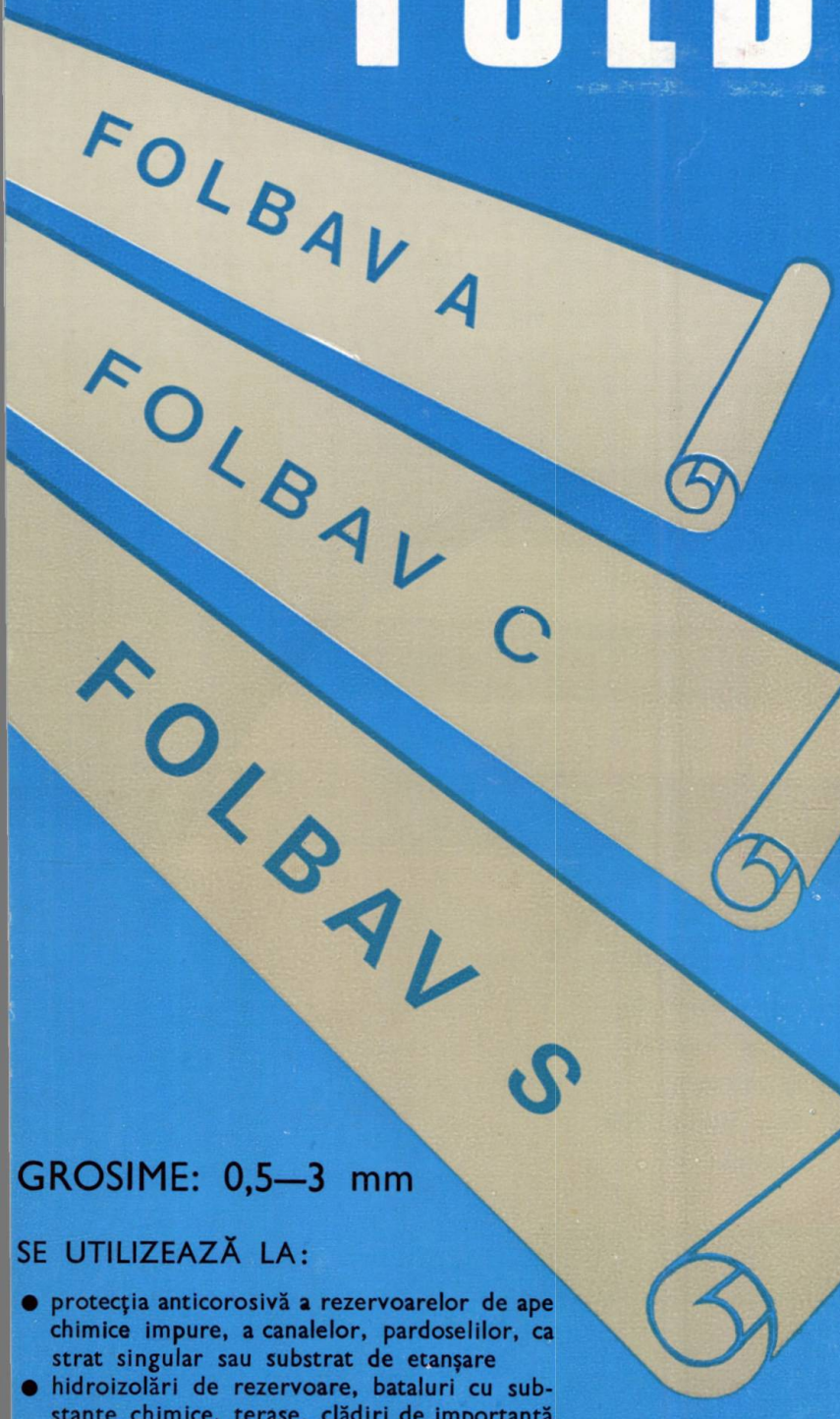
Bd. Republicii 10

Telefon 16.06.36

București — ROMANIA

O NOUĂ ARMĂ ÎN LUPTA CU EFECTELE DISTRUGĂTOARE ALE APEI ȘI MEDIILOR COROSIVE

FOLBAV



FOLIE DE BUTIL VULCANIZATĂ

- perfect rezistentă la medii acide, alcaline, oxidante și neoxidante
- aderă pe beton, metal, asfalt etc.

FOLIE DE BUTIL AUTOADEZIVĂ

FOLIE DE BUTIL CU ADEZIV DE CONTACT

FOLIE DE BUTIL FĂRĂ ADEZIV

GROSIME: 0,5—3 mm

SE UTILIZEAZĂ LA:

- protecția anticorosivă a rezervoarelor de ape chimice impure, a canalelor, pardoselilor, ca strat singular sau substrat de etanșare
- hidroizolări de rezervoare, bataluri cu substanțe chimice, terase, clădiri de importanță deosebită
- hidroameliorații de canale, canivouri, rezervoare de mii de metri cubi, tuneluri rutiere, feroviare, etc.

CUARIC

CENTRALA DE UTILAJE, AUTOMATIZARE ȘI REPARAȚII PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ — BUCUREȘTI, CALEA VITAN 112

PRODUCĂTOR:

INTREPRINDEREA DE FROTECȚII ANTICOROSIVE ȘI UTILAJE SPECIALE BUCUREȘTI, BD. ION ȘULEA 313

POLICOLOR

O feră:

L acuri și emailuri carbamidice pentru mobilă

I mportante sortimente de emailuri cu uscare la cuptor

C erneluri poligrafice pentru toate sistemele de imprimare

O gamă largă de cerneluri pentru diferite suporturi de imprimare

L acuri poliesterice nesaturate pentru finisarea mobilei

O paletă bogată de vopsele

R ășini poliesterice și epoxidice pentru industrie

POLICOLOR
Întreprindere de lacuri și vopsele
București,
Bd. Ion Șulea 309,
sector 4

INFORMAȚII ȘI ASISTENȚĂ TEHNICĂ:
Centrul de cercetări pentru protecții anticorosive, lacuri și vopsele
București,
Bd. Ion Șulea 309
Telefon:
43.34.75; 43.01.20

MAGAZINUL DE PREZENTARE:
București, str. Covaci 4,
telefon 14.90.65

CENTRALA DE MEDICAMENT COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea 246 București

Frumusețe
cu... nămol?

Da !

Nu trebuie
să așteptați
concediul.

Întreprinderea
de produse
cosmetice
„MIRAJ"
din București,
str.
Popa Nan, 187
vă pune
la dispoziție
preparatele
cosmetice
originale
românești
PELOX —
extract
lichid din
nămol de
Techirghiol

- loțiune tonică
- emulsie hidratantă
- cremă emolientă de zi
- cremă emolientă de noapte
- cremă emolientă de ochi
- șampon
- spumant de baie

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea 246, București

INTREPRINDEREA DE LACURI ȘI VOPSELE
AZUR — TIMIȘOARA
Splaiul Peneș Curcanul 3—5, Telefon: 30760,
telex: 013202

Originalitate
Frumusețe
Eficacitate
Rezistență
Accesibilitate

- CHITURI PE BAZA DE ULEI
- VOPSELE PE BAZĂ DE ULEI
- VOPSELE REFRACTARE PENTRU TURNĂTORIE
- GRUNDURI ALCHIDICE CU USCARE LA AER
- VOPSELE INTERMEDIARE
- EMAILURI ALCHIDICE CU USCARE LA AER
- EMAILURI PENTRU LOCOMOTIVE DIESEL — ELECTRICE
- EMAILURI PENTRU CALORIFERE
- EMAILURI — IMITAȚIE LOVITURI DE CIOCAN
- LACURI ALCHIDICE
- PRODUSE EPOXIDICE
- EMAILURI PERCLORVINILICE
- NITROLACURI PENTRU MOBILĂ
- NITROEMAILURI PENTRU CREIOANE
- NITROEMAILURI PENTRU METALE
- EGALIZATORI
- PRODUSE POLIURETANICE PENTRU ARTICOLE SPORTIVE
- EMAIL CLORCAUCIUC PENTRU MARCARE RUTIERĂ

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Sulea 246, București

REFERALVA

revista de chimie

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

februarie 1975
2
vol. 26 • pag. 97-184

• INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE • BUCURESTI-ROMANIA •

CHIMIMPORTEXPORT

THE OLDEST ROMANIAN STATE ENTERPRISE FOR EXPORT AND IMPORT OF CHEMICAL PRODUCTS = TRADITION + PROGRESS

EXPORTS:

- —Solvents and intermediate products for organic syntheses
- —Chlorosodic products
- —Plastics
- —Carbon black
- —Synthetic rubber
- —Insecticides and herbicides
- —Alkylamines
- —Calcium carbide

as well as:

- —Pharmaceutical substances and specialities
- —Dyestuffs and organic pigments
- —Paints and varnishes
- —Printing inks
- —Plasticizers
- —Cosmetics and perfumery products
- —Chemical reagents

Our address:

CHIMIMPORTEXPORT

Bd. Republicii 10

Telefon 16.06.36

București — ROMANIA

revista de chimie

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

* februarie 1975 *
2
* vol. 26 * pag. 97-184

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS INTÉZET

M. TOLAN şi I. DINCĂ: Cinetica şi mecanismul reacţiei de esterificare a dianhidridei piromelitice cu alcooli alifatici superiori 97

A. DRAGONOV şi A. HUSSEIN: Coloranţi azoici din N-N′-*m*-fenilen-bis(*p*-aminobenzamidă) 102

F. URSEANU, R. VINTILĂ şi M. PREOTEASA: Noi coloranţi cationici pentru fibre poliacrilonitrilice 105

A. LUPU, I. DRIMUŞ, M. TRIFAN şi M. FLOAREA: Reţinerea tensidelor cationice de tip aminic pe schimbători de ioni 108

D. C. CÓRMÓŞ şi T. SURDEANU: Consideraţii privind utilizarea unei alumine calcinate indigene de înaltă puritate, în fabricarea porţelanului superaluminos. I. Caracteristicile fizico-chimice ale aluminei calcinate de înaltă puritate 112

I. GRIGORIU şi C. CALISTRU: Modelarea procesului de prăjire a piritelor. IV. Influenţa vitezei de circulaţie a fazei gazoase 116

R. VÎLCU şi B. COMAN: Capacitatea calorică a ciclohexanonei şi 4-metilciclohexanonei în fază de vapori 129

M. CONSTANTINESCU şi I. A. ATANASIU: Dizolvarea oţelului inoxidabil 18/10 în mediu acid în curent ondulat. I. Influenţa naturii şi concentraţiei electrolitului 132

O. IORDACHE şi EM. A. BRATU: Model matematic general al fenomenelor de transport 136

C. BALABAN şi GH. I. JINESCU: Studiul hidrodinamic al fazelor disperse în medii cu mişcare oscilantă. II. Particule în medii fluide perturbate 138

M. BĂLAN, M. MANEA şi E. DACIN: Utilizarea acizilor uzaţi, rezultaţi din procesul tehnologic al rafinăriilor, la prepararea coagulanţilor complecşi 145

G. LIPTAY: Metodele termoanalitice şi aplicarea lor 149

I. A. MOLNAR: Studiul spectrofotometric al 2,6-dinitro-*p*-crezolului în funcţie de *p*H 157

GR. POPA, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU şi B. VEGH: Determinarea spectrofotometrică a Mo cu pentoxibenzofenona 160

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI şi D. STEJARU: Determinarea hidrocarburilor aromatice din fracţiuni petroliere medii cu ajutorul spectrelor electronice 164

E. HOPÎRTEAN, E. VERESS şi C. LITEANU: Utilizarea electrozilor de sticlă *p*H-selectivi în determinarea cifrei de neutralizare a uleiurilor electroizolante de transformator 167

V. MEDELEANU şi N. DOCA: Metoda fotocolorimetrică pentru determinarea oxidului şi bioxidului de azot 169

Noutăţi pe meridiane 171
Din ţările socialiste 178
Documentare 179
Recenzii 104, 159
Actualitatea în unităţi 182
Brevete 183

CONTENTS

M. TOLAN, I. DINCĂ

The Kinetics and Mechanism of the Esterification Reaction of Pyromelitic Dianhydride with Superior Aliphatic Alcohols 97

A. DRAGONOV, A. HUSSEIN

Azoic Dyes from N-N′ -*m*-Phenylene-bis (*p*-Aminobenzamide) 102

F. URSEANU, R. VINTILĂ, M. PREOTEASA

New Cationic Dyes for Polyacrylonitrilic Fibres 105

A. LUPU, I. DRIMUŞ, M. TRIFAN, M. FLOAREA

The Retention of the Aminic-Type Cationic Tensides on Ion Exchangers 108

D. C. CÖRMÖŞ, T. SURDEANU

Some Considerations concerning the Use of a High-Purity Indigenous Calcinated Alumina for Manufacturing Superaluminous Porcelain. I. Physical and Chemical Characteristics of High-Purity Calcinated Alumina 112

I. GRIGORIU, C. CALISTRU

The Modelling of the Pyrite Roasting Process. IV. The Influence of the Circulation Speed on the Gaseous Phase 116

R. VÎLCU, B. COMAN

The Caloric Capacity of Cyclohexanone and 4-Methyl-Cyclohexanone in Vapour Phase 129

M. CONSTANTINESCU, I. A. ATANASIU

The Dissolution of the Stainless Steel 18/10 in Acid Medium in Undulated Current. I. The Influence of the Nature and Concentration of the Electrolyte 132

O. IORDACHE, EM. A. BRATU

A General Mathematical Model of Transport Phenomena 136

C. BALABAN, GH. I. JINESCU

Hydrodynamics of the Dispersed Phases into Media under Oscillating Motion. II. The particles in perturbed fluidic media 138

M. BĂLAN, M. MANEA, E. DACIN

The Utilization of Wasted Acids Resulting from the Technological Process in Refineries for Preparing the Complex Coagulants 145

G. LIPTAY

The Thermoanalytical Methods and their Application 149

I. A. MOLNAR

A Spectrophotometric Study of 2,6-Dinitro-*p*-Cresol as a Function of the *p*H 157

GR. POPA, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, B. VEGH

The Spectrophotometric Determination of Mo with Pentaoxibenzophenone 160

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, D. STEJARU

Determining the Aromatic Hydrocarbons in the Medium Oil Fractions by Means of Electronic Spectra 164

E. HOPÎRTEAN, E. VERESS, C. LITEANU

The Use of *p*H Selective Glass Electrodes for Determining the Neutralization Number of Transformer Electroinsulating Oils 167

V. MEDELEANU, N. DOCA

A Photocolorimetric Methos for Determining the Nitrogen Oxide and Dioxide 169

СОДЕРЖАНИЕ

М. ТОЛАН, И. ДИНКЭ

Кинетика и механизм реакции по эстерификации пиромелитического диангидрида с высшими алифатическими алкоголями 97

А. ДРАГОНОВ, А. ХУССЕИН

Азоиские красители из N-N′-*m*-фенилен -бис (р-аминобензамид) 102

Ф. УРСЯНУ, Р. ВИНТИЛЭ, М. ПРЕОТЯСА

Новые катионовые красители для полиакрилонитрилового волокна 105

А. ЛУПУ, И. ДРИМУШ, М. ТРИФАН, М. ФЛОАРЯ

Задержение катионовых тенсидов аминового типа на ионообменниках Д. К. Кормос 108

Д. К. КОРМОШ, Т, СУРДЯНУ

В связи с использованием отечественного кальцинированного глинозёма высокой чисоты в производстве фарфора с высокой светимостью. I. физико-химические характеристики кальцинированного глинозёма высокой чистоты 112

И. ГРИГОРИУ, К. КАЛИСТРУ

Моделирование процесса обжига медного колчедана. IV. Влияние скорости движения газовой фазы 116

Р. ВЫЛКУ, Б. КОМАН

Калорийная мощность циклогексанона и 4-метилциклогексанона в паровой фазе 129

М. КОНСТАНТИНЕСКУ, И. А. АТАНАСИУ

Растворение нержавеющей стали 18/10 в кислотной среде при волнистом токе. 1. Влияние рода и концентрации электролита 132

О. ИОРДАКЕ, ЕМ. А. БРАТУ

Общая математическая модель транспортных явлении 136

К. БАЛАБАН, Г. И. ЖИНЕСКУ

Гидродинамическое изучение дисперсных фаз в среде с колебающимся движением. II. Частички в флюидных пертурбированных средах 138

М. БЭЛАН, М. МАНЯ, Е. ДАЧИН

Применение использованных кислот, получаемых из технологического процесса невтезаводов, для приготовления комплексных коагуляторов 145

Г. ЛИПТАЙ

Термоаналитические методы и их применение 149

И. А. МОЛНАР

Спектрофотометрическое изучение 2,6-динитро-р-крезола в зависимости от *p*H 157

ГР. ПОПА, В. ДУМИТРЕСКУ, Н. ДУМИТРЕСКУ, Б. ВЕГ

Спектрофотометрическое определение Мо пентоксибензофеноном 160

Н. МОШЕСКУ, Г. КАЛМУЦКИ, Д. СТЕЖАРУ

Определение арроматических углеводородов из средних нефтяных фракции при помощи электронных спектров 164

Е. ХОПЫРТЯН, Е. ВЕРЕСС, К. ЛИТЯНУ

Применение стеклянных электродов с селективным pH при определеннии неистрализующего числа электроизолирующих трансформаторных масел.... 167

В. МЕДЕЛЯНУ, Н. ДОКА

Фотоколориметрический метод по определению окиси и двукиси азота. 169

INHALT

M. TOLAN, I. DINCĂ

Reaktionsmechanismus und-kinetik der Esterifizierung pyromelythischen Dianhydrids mit hochwertigen aliphatischen Alkoholen 97

A. DRAGONOV, A. HUSSEIN

Azofarbstoffe aus N-N' *m*-Phenylen-bis (*p*-Aminobenzamid) 102

F. URSEANU, R. VINTILĂ, M. PREOTEASA

Neue kationische Farbstoffe für Polyakrylnitrilfasern 105

A. LUPU, I. DRIMUȘ, M. TRIFAN, M. FLOAREA

Rückhaltung kationischer Tenside, aminischen Typs, auf Ionenaustauschern 108

D. C. CÖRMÖȘ, T. SURDEANU

Erwägungen in bezug auf die Verwendung eines einheimischen kalzinierten Aluminiumoxyds von hoher Reinheit, bei der Herstellung des superaluminösen Porzellans. I. Physikalische und chemische Kennzeichen des kalzinierten Aluminiumoxyds von hoher Reinheit 112

I. GRIGORIU, C. CALISTRU

Modellierung des Röstungsprozesses der Pyrite. IV. Einfluss der Umlaufgeschwindigkeit der Gasphase 116

R. VÎLCU, B. COMAN

Kalorische Kapazität des Zyklohexanons und 4-Methyl-Zyklohexanons in der Dampfphase 129

M. CONSTANTINESCU, I. A. ATANASIU

Auflösung des rostfreien Stahls 18/10 in sauerem Medium in Wellenstrom. I. Einfluss der Art und der Konzentration des Elektrolyts 132

O. IORDACHE, EM. A. BRATU

Allgemeines mathematisches Modell der Transporterscheinungen 136

C. BALABAN, GH. I. JINESCU

Hydrodynamische Untersuchung der Dispersionsphase in Medium mit schwingender Bewegung. II. Partikel in gestörten fluiden Medien 138

M. BĂLAN, M. MANEA, E. DACIN

Nutzung verbrauchter Säueren vom technologischen Prozess der Raffinerien bei der Bereitung komplexer Flockungsmittel 145

G. LIPTAY

Thermoanalytische Methoden und deren Anwendung 149

I. A. MOLNAR

Spektrophotometrische Untersuchung des 2,6-Dinitro *p*-Kresols im Verhältnis zum *p*H 157

GR. POPA, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, B. VEGH

Spektrophometrische Bestimmung des Mo mit Pentaoxybenzphenon 160

N. MOȘESCU, G. KALMUȚCHI, D. STEJARU

Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus mittelschweren Erdölfraktionen mit Hilfe elektronischer Spektren 164

E. HOPÎRTEAN, E. VERESS, C. LITEANU

Anwendung der selektiven *p*H-Glaselektroden zur Bestimmung der Neutralisierungsziffern der elektroisolierenden Transformatorenöle 167

V. MEDELEANU, N. DOCA

Photokolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffoxyds und -bioxyds 169

SOMMAIRE

M. TOLAN, I. DINCĂ

La cinétique et le mécanisme de la réaction d'estérification du dianhydride pyromélitique avec des alcools aliphatiques supérieurs 97

A. DRAGONOV, A. HUSSEIN

Colorants azoiques à partir de N-N'-*m*-phényline-bis (p-aminobenzamide) 102

F. URSEANU, R. VINTILĂ, M. PREOTEASA

Nouveaux colorants cationiques pour fibres polyacrylonitriliques 105

A. LUPU, I. DRIMUȘ, M. TRIFAN, M. FLOAREA

La rétention des tensides cationiques du type aminique sur des échangeurs d'ions 108

D. C. CÖRMÖȘ, T. SURDEANU

Considérations sur l'utilisation d'une alumine calcinée indigène de haute pureté dans la fabrication de la porcelaine superalumineuse. I. Caractéristiques physico-chimiques de l'alumine calcinée de haute pureté 112

I. GRIGORIU, C. CALISTRU

La modelage du processus de grillage des pyrites. L'influence de la vitesse de circulation de la phase gazeuse 116

R. VÎLCU, B. COMAN

Capacité calorifique de la cyclohexanone et de la méthylcyclohéxanone en phase de vapeurs 129

M. CONSTANTINESCU, I. A. ATANASIU

La dissolution de l'acier inoxidable 18/10 en mileu acide, en courant ondulé. I. L'influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte 132

O. IORDACHE, EM. A. BRATU

Modéle mathématique général des phénomènes de transport 136

C. BALABAN, GH. I. JINESCU

L'etude de la hydrodynamique des phases disperses en milieux en mouvement oscilatoire. II. Les particles dans les milieux fluides perturbés 138

M. BĂLAN, M. MANEA, E. DACIN

L'utilisation des acides usés résultés du processus technologique des raffineries à la préparation des coagulants complexes 145

G. LIPTAY

Les méthodes thermoanalytiques et leur application 149

I. A. MOLNAR

Etude spectrophotométrique du 2,6-dinitro-*p*-crésol en fonction du *p*H 157

GR. POPA, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, B. VEGH

Détermination spectrophotométrique du Mo avec la pentaoxybenzophénone 160

N. MOȘESCU, G. KALMUȚCHI, D. STEJARU

La détermination des hydrocarbures aromatiques des fractions pétroliers moyennes à l'aide des spectres électroniques 164

E. HOPÎRTEAN, E. VERESS, C. LITEANU

L'utilisation des électrodes en verre de *p*H sélectifs, pour déterminer le chiffre de neutralisation des huiles électroisolantes de transformateur 167

V. MEDELEANU, N. DOCA

Une methode photocolorimetrique pour la détérmination de l'oxyde et du bioxide d'azote 169

Înaltă prețuire pentru cercetarea științifică românească

Tovarășa academician dr. ing. **ELENA CEAUȘESCU**, director general al Institutului Central de Cercetări Chimice a primit titlul de membru de onoare al Institutului Ecuadorian de Ştiinţe Naturale

—Institutul Ecuadorian de Ştiinţe Naturale— cel mai înalt for științific al țării — a acordat tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu titlul de membru de onoare, pentru merite deosebite în activitatea sa științifică.

Ceremonia a avut loc la Palatul culturii din Quito, cel mai important centru de artă, știință și litere ecuadorian, în cadrul sesiunii solemne dedicate celei de-a 34-a aniversări de la crearea institutului.

La sesiune au participat, alături de membrii institutului, adjunctul ministrului educației publice din Ecuador, doctor Polivio Chavez, ambasadorul României la Quito, Dumitru Moianu, reprezentanți ai vieții culturale și sociale din capitala ecuadoriană, oameni de știință, profesori universitari, ziariști.

Profesorul doctor Misael Acosta Solis, președintele Institutului Ecuadorian de Ştiinţe Naturale, a subliniat că hotărîrea Consiliului director al acestui înalt for științific, de a acorda tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu titlul de membru de onoare, reprezintă un semn al recunoașterii modului remarcabil în care conduce un important institut de cercetări în România, a aportului său deosebit la dezvoltarea vieții științifice din România, a meritelor sale în efectuarea de studii importante în domeniul chimiei.

La rîndul său, profesorul doctor Jose Munoz, vicepreședintele Institutului Ecuadorian de Ştiinţe Naturale, a evocat pe larg personalitatea științifică a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu și a arătat că acordarea acestui înalt titlu, al patrulea în cei 34 de ani de existență a institutului, constituie „recunoașterea importantei și dificilei munci științifice în una dintre cele mai noi ramuri ale chimiei moderne, aceea a polimerilor".

Participanții la solemnitate au primit cu viu interes și satisfacție mesajul tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, adresat Consiliului director al Institutului Ecuadorian de Ştiinţe Naturale, căruia i-a dat citire ambasadorul țării noastre la Quito.

În mesaj, exprimînd cele mai calde mulțumiri pentru acordarea titlului de membru de onoare al prestigiosului for științific ecuadorian, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu subliniază: „Permiteți-mi să interpretez această emoționantă inițiativă a dumneavoastră drept o prețuire nu numai a activității mele științifice, ci și un omagiu adus cercetării științifice românești pe care o slujesc. Văd în aceasta o nouă expresie a sentimentelor de prietenie și stimă ce însuflețesc relațiile dintre statele noastre, a dorinței sincere de a contribui la întărirea și dezvoltarea continuă a colaborării dintre popoarele român și ecuadorian, între oamenii de știință din cele două țări.

În ciuda distanțelor geografice mari existente între țările noastre, oamenii de știință români și ecuadorieni pot dezvolta relații de strînsă colaborare, o conlucrare și un schimb de experiență fructuoasă, de natură să contribuie la progresul economic și social al popoarelor noastre, la promovarea colaborării științifice internaționale.

Știința a fost și este, prin excelență, partizana progresului, a libertății și demnității umane, un sprijin al omului în lupta pentru civilizație, pentru o viață mai bună. Rațiunea ei de a fi, posibilitatea însăși a dezvoltării ei neîntrerupte reclamă cu stringență o conlucrare tot mai strînsă între cei ce o slujesc, o colaborare și cooperare internațională, înlăturarea oricăror impedimente și bariere artificiale, a oricăror îngrădiri și discriminări între națiuni, necesită accesul liber al întregii omeniri la cuceririle geniului uman, participarea activă a tuturor popoarelor la îmbogățirea tezaurului cunoașterii universale. Mai mult ca oricînd, în zilele noastre, colaborarea și conlucrarea internațională dintre oamenii de știință poate și trebuie să joace un rol de cea mai mare însemnătate în realizarea idealurilor de progres, bunăstare, echitate socială, destindere și pace ale întregii omeniri.

În numele unor asemenea idealuri, aș dori să acționăm pentru ca, prin eforturi comune, să facem ca legăturile și colaborarea dintre cercetătorii și oamenii de știință români și ecuadorieni să devină în viitor tot mai strînse, mai fructuoase".

În încheierea ceremoniei a luat cuvîntul adjunctul ministrului educației publice, doctor Polivio Chavez, care a apreciat acest act de omagiere a activității științifice a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu ca un pas important în dezvoltarea relațiilor pe tărîm științific între cele două țări.

★

Presa din Quito a consacrat ample relatări ceremoniei în cadrul căreia a fost conferit titlul de membru de onoare al Institutului Ecuadorian de Ştiinţe Naturale și a publicat pe larg mesajul adresat cu acest prilej de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu.

MIRCEA TOLAN
IULIA DINCĂ

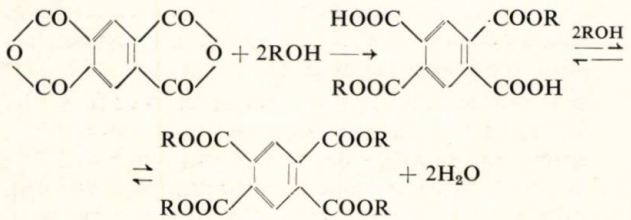
Cinetica şi mecanismul reacţiei de esterificare a dianhidridei piromelitice cu alcooli alifatici superiori

D.C. 542.951.3:547.26

The data of a kinetic study on the reaction of catalytic esterification of pyromelitic dianhydride with primary and branched aliphatic alcohols containing from 4 to 9 carbon atoms are presented. By pointing out certain properties of the involved compounds, it was possible to explain by means of the reaction mechanism some peculiarities of the reaction connected especially with the increase of the speed constant with the increase of the molecular weight of the alcohol subject to esterification

Studiul reacţiei de esterificare a dianhidridei piromelitice cu alcooli alifatici primari, cu mai mult de 4 atomi de carbon în moleculă, prezintă interes, date fiind perspectivele utilizării esterilor obţinuţi ca plastifianţi pentru poli(clorura de vinil).

Esterificarea dianhidridei piromelitice are loc în două trepte:



Prima etapă de formare a diesterului are loc rapid, la solvirea dianhidridei în alcool, putîndu-se considera că reacţia este completă. Cu aspect mai mult calitativ, datele ilustrate în figura 1 pentru sistemul dianhidridă piromelitică — alcool butilic arată că, în condiţiile în care s-a studiat reacţia de esterificare totală (temperatura 120—180°C şi concentraţia catalizatorului pînă la 3%), conversia dianhidridei la diester este prea rapidă pentru a influenţa sensibil cinetica globală a reacţiei. Ca urmare, studiul cinetic s-a axat pe treapta a 2-a de transformare a diesterului la tetraester, care este etapa determinantă de viteză.

Partea experimentală

Mecanismul şi viteza de esterificare sînt controlate în special de temperatură, de concentraţia catalizatorului şi de raportul molar dintre reactanţi. Pentru a se studia efectul acestor variabile, amestecuri de pînă la 25 g dianhidridă piromelitică cu alcoolii respectivi au fost introduse în baloane Erlenmayer cu dop rodat şi menţinute la 100°C timp suficient pentru a converti dianhidrida la diester. În absenţa catalizatorului, transformarea la tetraester este neglijabilă. După răcirea conţinutului, cu o seringă microdozatoare s-a introdus în amestec cantitatea stabilită de catalizator (acid sulfuric). Aproximativ 2 ml de probă au fost apoi pipetate în fiole, care au fost sudate la flacără şi introduse într-o baie de ulei

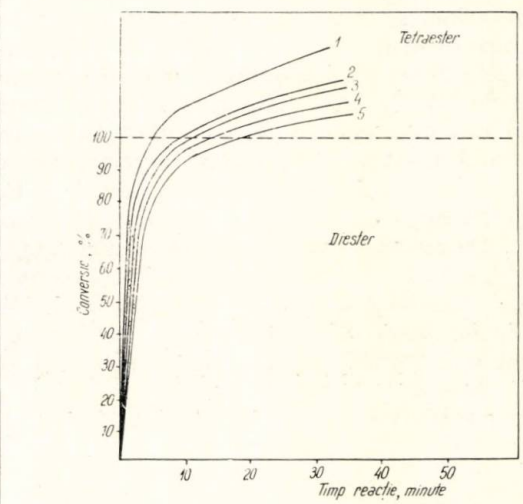


Fig. 1. Viteza de conversie a dianhidridei piromelitice la dibutilpiromelitat, la diverse rapoarte molare şi concentraţii de catalizator (t = 100°C).

Exp. nr.	*Moli butanol/mol dianhidridă*	*Concentraţie catalizator* %gr.
1	10	0,505
2	5	1,065
3	10	1,065
4	20	1,065
5	10	1,870

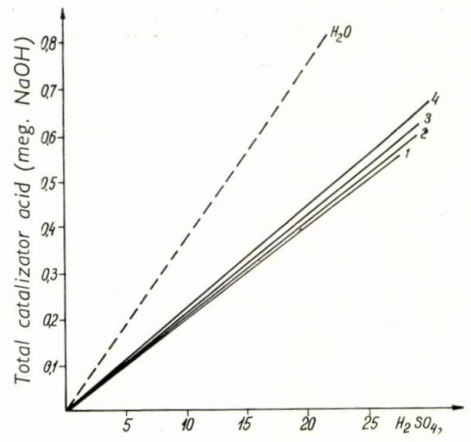


Fig.2. Raportul dintre H_2SO_4 adăugat și cantitatea totală de catalizator găsită după echilibru ($t = 100°C$): *1* — alcool izobutilic, alcool amilic; *2* — alcool izoamilic, alcool hexilic; *3* — alcool heptilic; *4* — alcool octilic.

termostatată. Fiolele au fost scoase la intervale de timp cronometrate, iar conținutul, după cîntărire și diluare cu acetonă, a fost titrat imediat cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,1 N, utilizînd ca indicator fenolftaleina.

Pentru a se cunoaște aciditatea amestecului de reacție, datorită grupărilor carboxil neesterificate, valorile obținute trebuie corectate prin scăderea acidității datorită acidului sulfuric introdus drept catalizator. Aciditatea liberă a acestuia este, însă, modificată datorită cunoscutei reacții de echilibru:

$$R-OH + H_2SO_4 \rightleftarrows R-OSO_3H + H_2O$$

În cazul butanolului se formează monosulfatul de butil, care la titrare prezintă un echivalent-gram diferit de acidul sulfuric (154,18, față de 49,04). La temperaturi de peste 100°C, s-a stabilit că amestecul de sulfat acid de butil și acid sulfuric are un echivalent-gram de 94 [1]. Pentru ceilalți alcooli negăsindu-se date în literatura de specialitate, prin titrare cu NaOH 0,1 N s-a determinat experimental raportul dintre acidul sulfuric adăugat și cantitatea totală de catalizator găsită după echilibru, într-un exces de alcool la 100°C. Datele au servit la întocmirea unui grafic ca cel din figura 2, care permite stabilirea cu ușurință a corecției datorită cantității de acid luate în lucru.

Esterificarea dianhidridei piromelitice s-a făcut cu alcooli alifatici normali și ramificați conținînd 4—9 atomi de carbon.

Substanțele luate în lucru au fost de puritate analitică.

Rezultate și discuții

A. *Date cinetice.* Pentru determinarea ordinului de reacție a transformării diesterului la tetraester pot fi luate în discuție două tipuri de ecuații, și anume:

— o ecuație de ordinul întîi sugerată de Goldschmidt [2]:

$$\frac{dx}{dt} = kr\,[\text{cat}]\,\frac{D-x}{r+x} \qquad (1)$$

— o ecuație de ordinul doi propusă de Leyes și Othmer [1]:

$$\frac{dx}{dt} = k(D-x)^2 \qquad (2)$$

unde:

$\frac{dx}{dt}$ este viteza de reacție;
k — constanta vitezei de reacție;
D — concentrația inițială a diesterului;
x — cantitatea de diester transformată la tetraester într-un interval de timp;
r — parametrul lui Goldschmidt;
[cat] — concentrația catalizatorului.

Prin integrarea celor două ecuații și considerînd că $x = 0$ la $t = 0$, se obține:

$$krt\,[\text{cat}] = (r+D)\,\ln\frac{D}{D-x} - x \qquad (3)$$

respectiv:

$$kt = \frac{x}{D(D-x)} \qquad (4)$$

Expresiile date permit verificarea grafică a ordinului de reacție, punctele care reprezintă partea dreaptă a membrilor din ecuațiile (2) și (4) la diferiți timpi t trebuind să se situeze, în acest caz, pe o linie dreaptă.

Ecuația lui Goldschmidt se verifică numai la soluții foarte diluate, respectiv la concentrații ale componentei acide mai mici de 0,1 mol/l. În esterificările industriale, concentrații de acest ordin practic nu sînt utilizate, și din considerente economice se lucrează cu excese de alcool mult mai mici. Ca urmare, s-a urmărit verificarea experimentală a ecuației (4).

În acest scop, utilizîndu-se butanolul, s-au făcut trei seturi de experiențe la diferite temperaturi (120—180°C), diferite concentrații de catalizator (0,5 — 2,8%) și diferite rapoarte molare alcool/diester (4—18). Rezultatele sînt redate grafic în figurile, 3,4 și 5. În toate cazurile, reprezentarea $x/(D-x)$ față de t s-a situat pe o dreaptă pînă la conversii de 70%, ceea ce confirmă valabilitatea ecuației (4).

După cum rezultă din figura 3, reacția este puternic influențată de temperatură, la 180°C, conversii de 80% fiind rapid atinse în aproximativ o oră. La această temperatură și timpi de reacție de peste 2,5 ore, gradul de conversie începe să scadă datorită, probabil, hidrolizei esterului ca urmare a unui surplus de apă în sistem, rezultat în urma eterificării alcoolului. Modificări ale ordinului de reacție la conversii mai mari, în urma unor reacții secundare, se constată și în cazul utilizării unor concentrații mari de catalizator sau rapoarte alcool/diester sub 8. Se poate trage concluzia că reacția de transformare a diesterului la tetraester este de ordinul doi și că viteza reacției în exces de alcool, în domeniul în care s-a lucrat, este în funcție de pătratul concentrației diesterului pînă la conversii de 70—80%.

Calculul constantei de viteză k și exprimarea acesteia în $l.mol^{-1}.\ min^{-1}$ necesită determinarea volumului

Tabela 1

CALCULUL CONSTANTEI VITEZEI DE REACȚIE, k^*

Timp, min.	Temp. °C	Conc. catalizator, % gr.	Raport molar acool/diester	D_0, mol/l	$\frac{x}{D-x}$	k, l/(mol. min)
			Seria temperaturi			
120	120	0,9450	10,1636	0,7348	0,3761	0,004265
120	140	0,9450	10,1636	0,7177	1,0496	0,012187
120	160	0,9450	10,1636	0,7006	3,2985	0,039234
60	160	0,9450	10,1636	0,7006	1,6877	0,040149
30	180	0,9450	10,1636	0,6837	1,9966	0,097343
			Seria concentrații catalizator			
120	140	0,4920	10,1662	0,7196	0,5427	0,006285
120	140	0,9450	10,1636	0,7177	1,0496	0,012187
120	140	1,4390	10,1662	0,7178	1,5642	0,018160
120	140	1,8632	10,1662	0,7178	2,1225	0,024641
120	140	2,8164	10,1662	0,7174	3,1298	0,036356
62	140	2,8164	10,1662	0,7174	1,6596	0,037312
			Seria rapoarte morale			
60	140	0,9850	4,0124	1,3344	1,0915	0,013633
120	140	0,9446	6,0030	1,0441	1,6757	0,013374
120	140	0,9850	8,0172	0,8557	1,3212	0,012867
120	140	0,9450	10,1636	0,7177	1,0496	0,012187
120	140	0,9850	12,0820	0,6272	0,9100	0,012091
120	140	0,9446	14,3858	0,5461	0,8421	0,012850
60	140	0,9850	17,7047	0,4581	0,3401	0,012374
120	140	0,9850	17,7047	0,4581	0,6801	0,012372
120	140	0,9446	18,0633	0,4505	0,6609	0,012225

* $k = \frac{1}{D_0 \cdot t} \cdot \frac{x}{D-x}$, l/(mol. min).

de reacție la diferite temperaturi, din date privind compoziția sistemului și densitatea componenților.

Variația densității cu temperatura a di- și tetra(butil) piromelitatului s-a stabilit cu ajutorul unui picnometru cu capilar, al cărui volum la temperaturi cuprinse între 40 și 180°C s-a determinat prin etalonare cu mercur, valorile fiind corectate prin metoda celor mai mici pătrate. Pentru ceilalți componenți, datele au fost luate din literatură, și în unele cazuri extrapolate la temperatura dorită. Acestea, împreună cu valorile $x/(D-x)$ exemplificate în figurile 3, 4 și 5, liniarizate, de asemenea, prin metoda celor mai mici pătrate, au servit la calculul constantei de viteză, operațiile fiind redate în tabela 1. Datele obținute evidențiază influența pe care o au asupra lui k principalii parametrii ai reacției.

Astfel, se constată că între constanta de viteză a reacției de esterificare a dianhidridei piromelitice și concentrația catalizatorului există o relație liniară (fig. 6). Influența raportului molar al reactanților asupra constantei de viteză este neglijabilă în intervalul rapoartelor butanol/diester = 8—18, valorile calculate ale lui k putînd fi considerate constante în seria de experiențe în care s-au variat rapoartele molare.

Pentru energia de activare s-au calculat 18,7 kcal/mol, ceea ce indică o sensibilitate remarcabilă a reacției față de temperatură.

Datele obținute permit stabilirea unei ecuații care corelează dependența constantei de viteză de parametrii reacției, în final obținîndu-se expresia:

$$k_T = 0{,}0313\ c.\ e^{22{,}778 - 9411{,}2/T} \qquad (5)$$

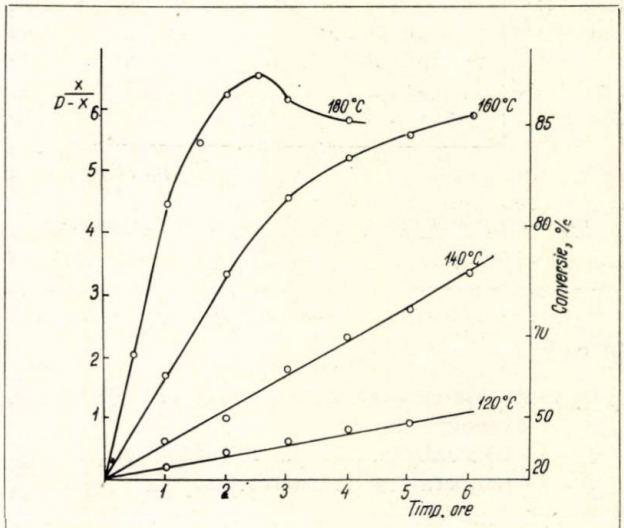


Fig. 3. Variația raportului $x/(D-x)$ cu timpul de reacție pentru diferite temperaturi (aproximativ 1% catalizator și circa 10 moli butanol pe mol dibutil-piromelitat).

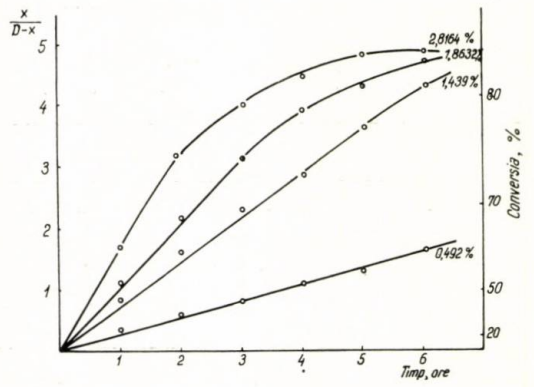


Fig. 4. Variația raportului $x/(D - x)$ cu timpul de reacție pentru diferite concentrații de catalizator (temp. 140°C și 10 moli butanol pe mol dibutilpiromelitat).

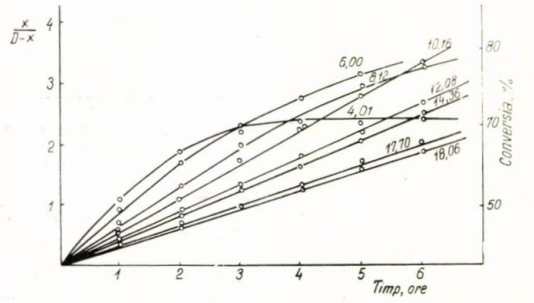


Fig. 5. Variația raportului $x/(D - x)$ cu timpul de reacție la diferite rapoarte molare butanol/dibutilpiromelitat ($t = 140$°C și aproximativ 1% catalizator).

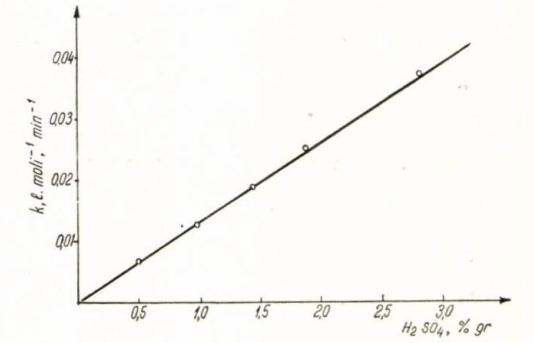


Fig. 6. Variația constantei de viteză cu concentrația catalizatorului.

în care:

k_T este valoarea prevăzută a constantei de viteză, l.mol^{-1} min^{-1};
c — concentrația acidului sulfuric, %gr.;
T — temperatura de esterificare, °K.

La compararea valorilor calculate și experimentale pentru k rezultă diferențe sub 10%, ceea ce constituie dovada unei bune verificări a ecuației (5).

În mod asemănător s-au obținut date cinetice și pentru reacțiile de esterificare a dianhidridei piromelitice cu alcooli alifatici primari normali și ramificați din seria $C_5 - C_9$. Prelucrarea datelor experimentale se prezintă în tabela 2.

Tabela 2

CONSTANTELE DE VITEZĂ ȘI ENERGIILE DE ACTIVARE ALE REACȚIILOR DE ESTERIFICARE A DIANHIDRIDEI PIROMELITICE CU ALCOOLI ALIFATICI SUPERIORI

ALCOOLUL	$k \cdot 10^3$, 1/(mol. min)		Energia de activ. kcal/mol
	120°C	140°C	
Amilic	4,400	14,227	18,87
Hexilic	4,752	15,730	19,25
Heptilic	5,034	16,799	19,38
Octilic	7,406	23,970	18,83
Nonilic	7,806	25,168	18,83
i-Butilic	2,706	14,448	26,94
i-Amilic	4,167	13,537	18,95
2-Etil-hexilic	6,291	21,871	20,04

Observații: Raportul molar alcool/diester = 10
Catalizator (acid sulfuric): 1% gr.

Valoarea constantei de viteză este mai mică în cazul esterificării alcoolilor ramificați, față de cei liniari, și crește cu greutatea moleculară a alcoolului, o comportare similară fiind semnalată și în cazul esterificării anhidridei ftalice [3]. Primul fenomen poate fi lesne explicat prin efectul de ecranare sterică exercitat în timpul esterificării de ramificația alchilică legată de catena principală a alcoolului; cel de-al 2-lea necesită considerații legate de mecanismul de reacție.

B. *Mecanismul de reacție.* Este cunoscut faptul că esterificările care decurg în cataliză acidă se fac prin intermediul unor specii active protonate, la care participă fie alcoolul, fie acidul supus esterificării. Pornindu-se de la constatarea că metanolul este de aproximativ 10^5 ori mai bazic decît acidul benzoic [4], se poate admite că, în prezența unui exces mare de alcool, competiția între alcool și acid pentru captarea protonului decurge în favoarea alcoolului. Ca urmare, în cazul esterificării dianhidridei piromelitice cu alcooli alifatici primari în prezența acidului sulfuric drept catalizator, rezultă ca rațional următorul mecanism de reacție:

$$ROH + H_2SO_4 \rightleftarrows RSO_4H + H_2O$$

$$RSO_4H + ROH \rightleftarrows RSO_4^- + ROH_2^+$$

$$2ROH_2^+ + C_6H_2(COOR)_2(COOH)_2 \rightleftarrows C_6H_2(COOR)_4 + H_3O^+$$

Primele două reacții fiind foarte sensibile cu temperatura și, deci, rapide în domeniul în care s-a lucrat (120—180°C), ultima este cea care controlează viteza întregului sistem. Un mecanism similar a fost confirmat experimental și în cazul esterificării anhidridei ftalice cu butanol [5].

Pînă la un anumit grad de conversie se poate admite că diesterul piromelitic poate exista sub forma unui dimer, datorită legăturilor de hidrogen între radicalii carboxil. Existența unor trimeri sau tetrameri este puțin probabilă, întrucît la formarea legăturilor de hidrogen concură și moleculele alcoolului. Ultima din reacțiile date poate fi scrisă în acest caz astfel:

$$2ROH_2^+ + (\text{diester})_2 \rightleftarrows \text{tetraester} + \text{diester} + 2H_3O^+$$

Viteza de formare a tetraesterului prin acest mecanism devine:

$$\frac{d\,(\text{tetraester})}{dt} = k\ (\text{diester})^2\ (ROH_2^+)^2 \qquad (6)$$

Întrucît concentrația alcoolului protonat rămîne constantă datorită vitezei mari a reacției de formare, valoarea acesteia poate fi inclusă în constanta de viteză, respectiv $k' = k(ROH_2^+)^2$. În acest caz, ecuația diferențială a vitezei devine:

$$\frac{d\,(\text{tetraester})}{dt} = k'\ (\text{diester})^2 \qquad (7)$$

Ținînd cont că molii de tetraester formați trebuie să fie egali cu cantitatea de diester reacționat x și lăsînd D să reprezinte concentrația inițială a diesterului, ecuația (7) devine identică cu ecuația (2) care a fost verificată experimental.

Vitezele mai mari de esterificare a alcoolilor superiori pot fi explicate în două moduri:

1) lungimea catenei hidrocarbonate a alcoolului duce la scăderea concentrației legăturilor de hidrogen dintre grupările hidroxil și carboxil, ceea ce permite mărirea numărului de dimeri ai diesterului, deci, implicit, a concentrației în specia reactivă;

2) cu mărirea greutății moleculare a alcoolului crește și concentrația speciei protonate ROH_2^+ și, deci, valoarea constantei de viteză k' din ecuația (7).

Primul punct implică existența unui echilibru deplasat spre dreapta al următoarei reacții în care cu linii punctate s-au notat legăturile de hidrogen:

$$\text{diester} + ROH \ldots \text{diester} \rightleftarrows \text{diester} \ldots \text{diester} + ROH$$

Faptul, verificat experimental, că la rapoarte molare mici alcool/diester viteza de reacție este mai mare (fig. 5) contribuie la susținerea existenței unui astfel de echilibru.

În ceea ce privește al 2-lea punct, acesta ar putea fi o consecință a faptului că la alcooli cu greutate moleculară mai mare echilibrul de formare a ionilor ROH_2^+ este mai deplasat spre dreapta datorită bazicității mai ridicate a acestor alcooli. Într-adevăr, cu excepția metanolului, a cărui viteză de esterificare este de altfel mai mare decît a etanolului, bazicitatea alcoolilor primari crește cu lungimea catenei alifatice [6, 7].

Între cele două motivări privind cauzele vitezelor mai mari de esterificare a alcoolilor superiori se poate face o legătură pornind de la o mai recentă definiție a bazelor, promovată de Huyskens [8]. Acesta adoptă punctul de vedere al lui Brönsted (bazele sînt acceptoare de protoni), considerînd, însă, că fenomenul acid-bază este o consecință a legăturilor de hidrogen, respectiv „o bază este o substanță capabilă să formeze cu solventul legături de hidrogen în care protonul (provenind de la solvent) poate trece printr-un minim de potențial mai aproape de bază".

Alcoolii sînt trecuți în categoria solvenților amfiprotici, putînd fi atît donori, cît și acceptori de electroni, întrucît pot ioniza cu ușurință conform reacției:

$$2ROH \rightleftarrows ROH_2^+ + RO^-$$

sau în accepțiunea lui Huyskens:

$$2ROH \rightleftarrows ROH \ldots HOR \rightleftarrows \overset{+}{R}OH{-}H \ldots O{-}\overset{-}{R}$$

Bazicitatea mai mare a alcoolilor superiori duce la o deplasare a echilibrului reacției spre dreapta care în sistem are drept consecință, pe de o parte, mărirea concentrației speciei active ROH_2^+, iar pe de altă parte scăderea numărului de legături de hidrogen între hidroxilul solventului în exces și carboxilii diesterului, dînd posibilitatea măririi concentrației de dimeri ai diesterului. Cele două fenomene, în care se recunosc cele două motivări expuse anterior, concură, deci, la mărirea valorii termenilor din partea dreaptă a ecuației (7), care exprimă cantitativ viteza formării tetraesterului.

Bibliografie

1. Leyes C. E. și Othmer, D. F., Ind. Eng. Chem. **37**, 1945, p. 968
2. Drimuș, I., Spiliadis, A. și Stoica, R., Procese fundamentale în industria organică de sinteză. Ed. tehnică, **2**, București, 1964, p. 259.
3. Van der Zeeuw, A. J., Chem. Ind. iul. 1969, p. 978.
4. Pollet, R., Ind. Chim. Belge **32**, 1967, p. 32.
5. Berman, S., Melnychuk, A. și Othmer, D. F., Ind. Chem. **40**, 1948, p. 1312.
6. Gerrard, W. și Macklen, E. D., Chem. Rews. **59**, 1959, p. 1 105.
7. Beachell, H. C. și Meeker, T. R., J. Am. Chem. Soc. **78**, 1956, p. 1 796.
8. Huyskens, P., Ind. Chim. Belge **30**, 1965, p. 801.

ALEXANDER DRAGONOV
AMIN HUSSEIN *

Coloranți azoici din N-N′-*m*-fenilen-bis(*p*-aminobenzamidă)

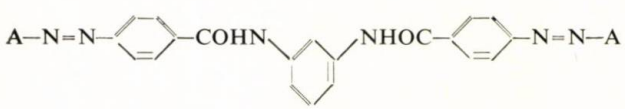
Au fost obținuți coloranți azoici cu o bună substantivitate și cu randamente cantitative din N-N′-*m*-fenilen-bis, folosit ca un compus bifuncțional diazoic.

Această diamină, folosită anterior ca un produs intermediar pentru polimeri [1], s-a preparat printr-o metodă similară cu cea indicată în [2].

Pentru obținerea N-N′-*m*-fenilen-bis s-au condensat 2 moli clorură de *p*-nitrobenzoil cu 1 mol *m*-fenilendiamină în mediu alcalin de hidroxid de potasiu. Compusul dinitrat a fost redus cu clorură stanoasă în mediu de acid clorhidric și etanol. Metoda indicată în patentul menționat pentru izolarea diaminei, formată ca un produs de reducere, constă în filtrarea fazei solide din amestecul de reacție și alcalinizarea filtratului pentru precipitarea diaminei.

În timpul experiențelor autorilor s-a găsit că faza solidă a amestecului de reacție după reducere conține diamina sub formă dihidroclorurată. Prin filtrare, spălare cu etanol și alcalinizarea fazei solide s-a izolat diamina liberă.

N-N′-*m*-fenilen-bis-dihidroclorurat a fost tetraazotat cu nitril de sodiu și acid clorhidric, și apoi a fost cuplat cu unii compuși azoici, în vederea obținerii unui nou tip de coloranți azoici, cu formula generală:



unde A este un radical de compus azoic.

Puritatea coloranților obținuți a fost controlată prin cromatografie pe hîrtie. Ei au fost caracterizați prin curbele lor de absorbție în spectrul vizibil.

Cu acești coloranți se poate vopsi bumbacul, lîna și fibrele poliamidice (PA) în nuanțe vii și tari. Vopsirea s-a făcut conform metodelor cunoscute, și anume prin vopsire directă (pentru bumbac) și cu coloranți acizi (pentru lînă și fibre PA).

Radicalii compușilor azoici folosiți (A), mediul de cuplare azoică, valorile maxime de absorbție (λ_{max}) și solvenți (în care au fost dizolvați coloranții pentru fixarea curbelor lor în spectrul vizibil) sînt prezentate în tabela 1, iar nuanțele fibrelor colorate sînt indicate în tabela 2.

Partea experimentală

Exemplul 1. Prepararea N-N′-*m*-fenilen-bis.

S-a adăugat, sub agitare, o soluție de 16,8 g clorură de *p*-nitrobenzoil în 24 ml cloroform, peste 4,4 g *m*-fenilendiamină și 5,2 g hidroxid de potasiu în 80 ml apă, la circa 0°C. După 15 min, amestecul de reacție a fost încălzit treptat la temperatura camerei, după care a fost agitat încă 10 min. N-N′-*m*-fenilen-bis (I) a fost filtrat și spălat cu o soluție de hidroxid de sodiu, acid clorhidric (diluat) și etanol. Cantitatea obținută a fost de 15,8 g, punctul de topire 272—275°C (278—280°C din dimetilformamidă — apă).

O reducere s-a realizat prin agitare cu reflux, timp de o oră, a unui amestec de 7,5 g de (I) cu o soluție de 37,5 g clorură stanoasă dihidratată, în 45 ml acid clorhidric și 150 ml etanol. După răcire, precipitatul de N-N′-*m*-fenilen-bis-dihidroclorurat (II) a fost filtrat și spălat cu 50 ml etanol. Cantitatea obținută: 6,3 g. 1 g de (II) s-a tratat cu o soluție de carbonat de sodiu, pentru obținerea a 0,82 g N-N′-*m*-fenilen-bis (III), cu punctul de topire la 222—225°C, din dimetilformamidă — apă.

Analiza (% N)	Calculat	Determinat
(I)	13,79	13,74
(III)	16,18	16,03

Exemplul 2: Prepararea colorantului azoic nr. 1.

(III) s-a tetraazotat prin adaos picătură cu picătură și agitarea a 5 ml soluție normală de nitrit de sodiu, la un amestec de 1,05 g (II), 0,7 ml acid clorhidric și 20 ml apă răcită la circa 0°C. Colorantul s-a obținut cantitativ prin adaosul cu agitare a compusului tetraazotat la 1,5 g acid 1-naftol-4-sulfonic (sarea sa de sodiu) și 1 g carbonat de sodiu în 20 ml apă răcită la circa 0°C. În mod similar au fost preparați coloranții azoici nr. 4, 5, 6, 7, 9 și 10.

Exemplul 3: Prepararea colorantului azoic nr. 2.

Colorantul s-a obținut cu randament cantitativ prin tetraazotarea lui (III) ca în exemplul 2 și adăugarea acestuia, sub agitare, peste 1,12 g acid 1-naftil-amino-4-sulfonic în 15 ml apă răcită la circa 0°C

* Departamentul „Tehnologia de sinteze organice" Institutul superior pentru tehnologie chimică-Bulgaria

Tabela 1

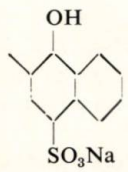
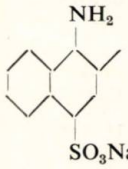
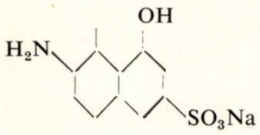
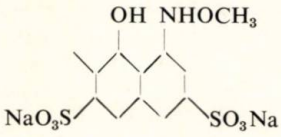
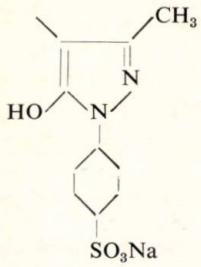
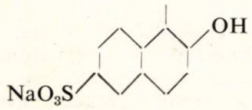
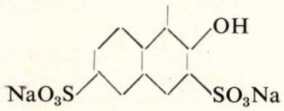
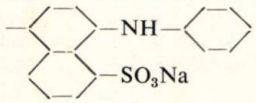
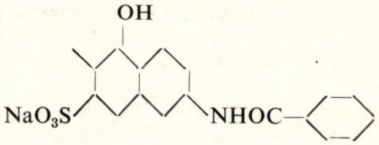
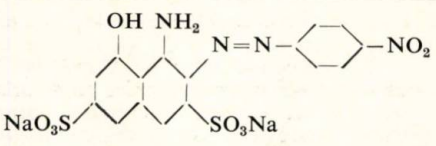
Nr. colorantului azoic	A Mediu de cuplare	λ_{max}, nm	Solvenţi
1 	alcalin	502	acetonă-apă (1:1)
2 	acid	480	apă
3 	acid	478	apă
4 	alcalin	506	apă
5 	alcalin	402	apă
6 	alcalin	494	piridină-apă (3:7)
7 	alcalin	518	piridină-apă (3:7)
8 	acid	534	piridină-apă (3:7)
9 	alcalin	496	piridină-apă (3:7)
10 	alcalin	635	apă

Tabela 2

Nr. colorantului azoic	Nuanța		
	bumbac	lînă	PA
1	roșu-deschis	roșu-deschis	roșu-deschis
2	portocaliu	roșu-deschis	roșu-deschis
3	roșu-maroniu	roșu	roșu
4	roz	roz	roz
5	galben	galben	galben
6	portocaliu	portocaliu	portocaliu
7	roșu-deschis	roșu-deschis	roșu-deschis
8	violet	violet	violet
9	portocaliu-roșiatic	portocaliu	portocaliu
10	albastru	albastru	albastru

și 0,1 ml acid acetic. Colorantul a fost izolat după alcalinizarea mediului neutru.

În mod similar au fost preparați și izolați coloranții azoici nr. 3 și 8.

Concluzii

1. S-a utilizat N-N'-*m*-fenilen-bis ca un compus diazoic pentru prepararea a noi tipuri de coloranți azoici, care vopsesc satisfăcător bumbacul, lîna și fibrele poliacrilice.

2. În legătură cu prepararea N-N'-*m*-fenilen-bis s-a făcut o modificare a metodei indicate în patentul belgian nr. 637259.

Bibliografie

1. Preston, J., Polymer J., Sci., Pt A-1, **4**, 1964, p. 529 (Eng.)
2. Preston, J. și Dobinson, F., Patent belgian, nr. 637259, **1964**, p. 11; J. Polymer Sci. Pt. B 2, **12**, 1964, p. 1 171 (Eng.); C. A. **63** 3058.

recenzie

RAYMOND DAUDEL: Quantum Theory of Chemical Reactivity. **Teoria cuantică a reactivității chimice** editată de D. Reidel — Publishing Company, Dordrecht — Olanda, Boston — S.U.A., 1973, 170 p.

Autorul, fost elev al Irenei Joliot-Curie și al lui Louis de Broglie, prezintă studiile experimentale asupra mecanismului reacțiilor chimice cu ajutorul izotopilor radioactivi și studiul teoretic al mecanismelor de reacție în lumina principiilor mecanicii ondulatorii. Prin această carte el urmărește o elucidare a factorilor ce guvernează reactivitatea chimică: conformația nucleelor, distribuția electronilor, distribuția populației moleculare pe diferite niveluri de energie, rolul forțelor intermoleculare și al dizolvantului.

Cartea cuprinde patru părți. Prima parte conține date privind bazele chimico-cuantice ale reactivității chimice. După elucidarea multiplilor factori ce determină desfășurarea reacțiilor, autorul supune unei analize detaliate teoria lui Eyring și Polanyi. El stabilește ecuații în care constantele de echilibru, respectiv constantele de viteză sînt exprimate atît în termenii mecanicii ondulatorii, cît și în cei ai mecanicii statistice.

Al doilea capitol este consacrat studiului forțelor intermoleculare și al interacțiunii dintre atomii nelegați. Sînt examinate consecințele ce rezultă din acestea asupra echilibrului conformațional.

În al treilea capitol autorul analizează constantele de echilibru, încercînd să precizeze factorii ce condiționează potențialul de oxidoreducere, semiunda polarografică, tăria acizilor și bazelor (în stare fundamentală și excitată), ca și echilibrul de tautomerie. El descrie, de asemenea, rolul solventului. Sînt prezentate exemple de aplicare a diferitelor teorii asupra analizei mecanismului de mutații.

Al patrulea capitol al cărții este consacrat studiului constantei de viteză în diferite tipuri de reacție: reacție de substituție nucleofilă și electrofilă, substituție de radicali și reacție de adiție. Este arătat modul în care metodele chimiei cuantice pot servi la interpretarea anumitor reacții de polimerizare de mare interes pentru industria chimică, precum și a unor reacții radiochimice.

Un capitol consacrat fotochimiei încheie lucrarea.

Cartea este destinată studenților și cercetătorilor care se preocupă de teoria stării de tranziție a forțelor intermoleculare, a constantelor de viteză și de echilibru. Ea poate servi drept manual pentru doctoranți sau diplomați.

Conținut: Prefață. *Capitolul I.* Bazele teoriei cuantice a reactivității chimice a moleculelor: 1 — Introducere. 2 — Constantele de echilibru în fază gazoasă. 3 — Constantele de viteză ale proceselor bimoleculare în fază gazoasă. 4 — Constantele de viteză ale proceselor monomoleculare și trimoleculare în fază gazoasă. Bibliografie.

Capitolul II. Forțe intermoleculare, interacțiunea dintre atomii nelegați, echilibre conformaționale: 1. Introducere. 2 — Scurtă analiză a metodelor de calcul al interacțiunilor intermoleculare. 3 — Interacțiunile dintre atomii nelegați. Bibliografie.

Capitolul III. Constantele de echilibru al reacțiilor reversibile în soluție: 1 — Introducere. 2 — Echilibrul dintre starea de legătură triplă și simplă a moleculelor boradicaloide. 3 — Revenire la efectul de solvent. 4 — Potențialul de semiundă polarografică a moleculelor conjugate. 5 — Alte echilibre de oxidoreducere. 6 — Tăria acizilor și bazelor. 7 — Constantele de asociere. 8 — Echilibre de tautomerie: aplicații la studiul mecanismelor de mutație. Bibliografie.

Capitolul IV. Constantele de viteză ale unor reacții în chimia organică: 1 — Introducere. 2 — Cîteva exemple de studiu al constantelor de viteză în domeniul hidrocarburilor saturate și al derivaților acestora. 3 — Cîteva exemple de studiu al constantelor de viteză în domeniul moleculelor organice nesaturate. 4 — Reactivitatea moleculelor organice în stare excitată. Bibliografie. Index de autori. Index de subiecte.

FLORIAN URSEANU
RODICA VINTILĂ
MARCELA PREOTEASA

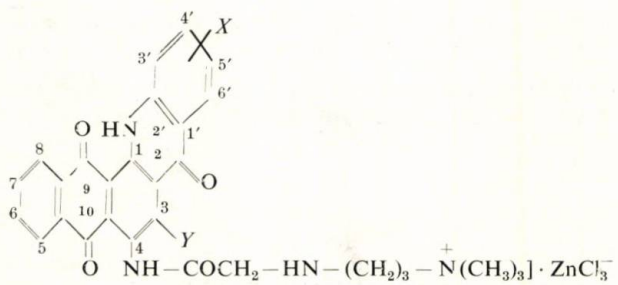
Noi coloranți cationici pentru fibre poliacrilonitrilice

D.C. 677.494.745.32:677.842

The paper presents the synthesis of some cationic dyes with a 4-aminoanthraquinone-2: 1-(N)-1': 2'-(N)-benzacridonic structure used on dyeing polyacrylonitrilic fibres in blue and blue-grey shades, as well as the results of the tinctorial analysis on the dyed samples

Creşterea producţiei de fibre poliacrilonitrilice din ultimii ani a determinat o intensificare a cercetărilor privind realizarea unei game variate de coloranţi, necesari vopsirii rezistente a acestora.

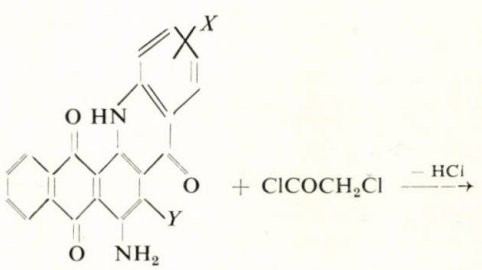
În această lucrare, care face obiectul unei invenţii [1], se descrie realizarea unei game de coloranţi cationici, derivaţi ai 4-aminoantrachinon-2:1-(N)-1':2'-(N)-benzacridonă, care vopsesc fibrele poliacrilonitrilice în nuanţe de albastru şi albastru-gri, cu formula generală (I):



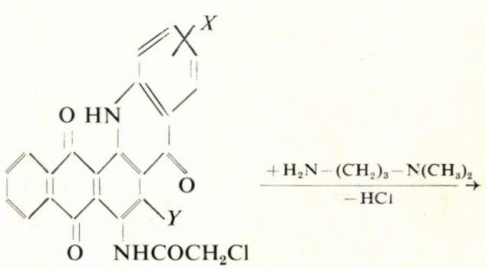
(I)

în care X = H, Hal, NO_2 şi Y = H, OAlc, $CONH_2$. Se cunoaşte compusul cu structură similară nesubstituită ($X = Y =$ H), care vopseşte fibrele poliacrilonitrilice în albastru-violaceu şi a cărui sinteză a fost prezentată într-o lucrare anterioară [2]. Grefarea substituenţilor X şi Y pe scheletul antrachinon-acridonic a avut drept scop modificarea nuanţelor tinctoriale, creşterea afinităţii pentru materialul textil vopsit şi îmbunătăţirea proprietăţilor tinctoriale ale coloranţilor cationici realizaţi.

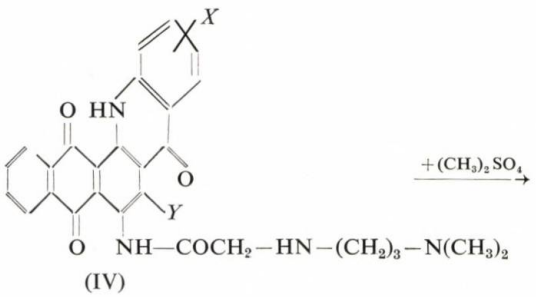
Obţinerea coloranţilor cationici (I) se face printr-o metodă comună, care constă în tratarea diverselor 4-aminoantrachinon-2:1-(N)-1':2'-(N)-benzacridone [3], cu formula generală (II), în care X şi Y au semnificaţiile menţionate, cu clorură de cloracetil, într-un solvent organic inert, cu punct de fierbere ridicat, cum este clorbenzenul sau *o*-diclorbenzenul, prin încălzire la reflux timp de 1,5—2 ore, condensarea cloracilderivaţilor (III) obţinuţi cu N,N-dimetil-1,3-diaminopropan în alcool etilic absolut, prin încălzire la reflux timp de 2 ore, cuaternizarea produşilor (IV) cu dimetilsulfat în acid acetic glacial, prin încălzire la reflux timp de 2,5—3 ore, urmată de fierberea cu apă timp de 0,5 ore, pentru descompunerea excesului de dimetilsulfat, filtrarea coloranţilor cationici (VI) solubili formaţi şi precipitarea lor (I) din soluţie, prin salifiere cu clorură de sodiu şi soluţie de $ZnCl_2$ 50%.



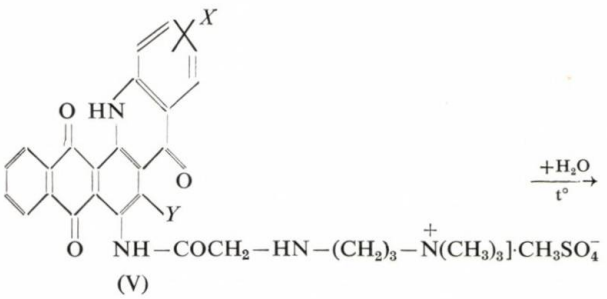
(II)



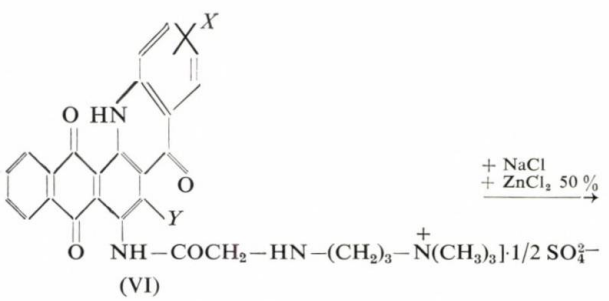
(III)



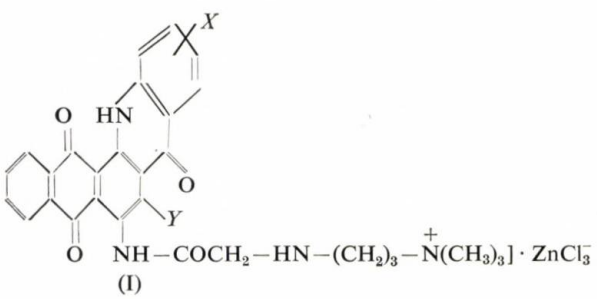
(IV)



(V)



(VI)



(I)

Partea experimentală

Se descriu rețetele generale de fabricare după care au fost sintetizați cinci coloranți cationici cu structură de bază 4-aminoantrachinon-2:1-(N)-1′:2′-(N)-benzacridonică.

1. Un amestec format din 10 mmoli compus (II) și 15 mmoli clorură de cloracetil în 40 ml clorbenzen se încălzește la reflux timp de 1—1,5 ore. În masa răcită la 20°C se introduc 50 ml alcool etilic absolut, pentru precipitarea derivatului cloracilat (III), care se filtrează, se spală cu alcool etilic absolut, eter și se usucă la 30—40°C și la o presiune de 10 mm Hg.

2. Se suspendă 5 mmoli cloracilderivat (III) în 20 g alcool etilic absolut, se adaugă 25 mmoli N,N-dimetil-1,3-diaminopropan și se încălzește amestecul la reflux timp de 2 ore; se adaugă apoi în masă 100 ml apă de 60—70°C, se antrenează alcoolul, se precipită produsul (IV) de condensare format, prin adăugarea a încă 50 ml apă și a 30 ml eter etilic, se filtrează, se spală cu apă și se usucă la 70—80°C.

3. Se dizolvă 4 mmoli produs de condensare (IV) în 50 ml acid acetic glacial la 50—60°C, se adaugă 20 mmoli dimetilsulfat și se încălzește amestecul la reflux timp de 2,5—3 ore. Se adaugă apoi în masă 100 ml apă de 60—70°C, se fierbe timp de 0,5 ore pentru descompunerea excesului de dimetilsulfat, se filtrează colorantul cationic (VI) solubil format, se salifiază cu clorură de sodiu și soluție de $ZnCl_2$ 50%, se filtrează produsul (I), se spală cu soluție de NaCl 20% și se usucă la 30—40°C și la o presiune de 10 mm Hg.

În tabela 1 sînt prezentați cei cinci coloranți cationici sintetizați și randamentele de reacție la fazele de cloracilare (1) și de condensare (2) pentru fiecare compus în parte, ca produs brut. Se menționează că la faza de cuaternizare nu au fost indicate randamen-

Tabela 1

REZULTATELE SINTEZELOR COLORANȚILOR CATIONICI CU STRUCTURĂ 4-AMINOANTRACHINON-2:1-(N)-1' 2':-(N)-BENZACRIDONICĂ

Colorant cationic (I)	Materia primă II	Randament în produs, %	
		(III) față de (II) (sintezele 1)	(IV) față de (III) (sintezele 2)
1: $X = H$, $Y = OCH_3$	$X = H$, $Y = OCH_3$	98	86,4
2: $X = 4' - NO_2$, $Y = OCH_3$	$X = 4' - NO_2$, $Y = OCH_3$	96	85,6
3: $X = CONH_2$, $Y = H$	$H = CONH_2$, $Y = H$	98	84
4: $X = 4' - NO_2$, $Y = H$	$X = 4' - NO_2$, $Y = H$	97,6	86
5: $X = 5' - Br$, $Y = H$	$X = 5' - Br$, $Y = H$	97,9	86,3

Tabela 2

DETERMINĂRI CU FIBRELE VOPSITE

Compusul	Culoarea	Rezistența					
		lumină	apă rece	spălare la 40°C	transpirație acidă $pH = 5,5$	transpirație alcalină $pH = 8,4$	frecare
1	albastru	4—5	5/5/4—5	5/5/5	5/5/4—5	5/5/4—5	4
2	albastru-gri	5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4—5
3	albastru-gri	6	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5
4	albastru	5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4—5
5	albastru	5—6	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	4—5

tele sintezelor, deoarece coloranții cationici condiționați sub formă de clorozincați (I) conțin și clorură de sodiu de la salifiere.

Analiza tinctorială

Coloranții cationici cu structură 4-aminoantrachinon-2:1-(N)-1′:2′-(N)-benzacridonică sintetizați (I) vopsesc fibrele poliacrilonitrilice în nuanțe de albastru (coloranții *1*, *4* și *5*) și albastru-gri (coloranții *2* și *3*). Vopsirile obținute se disting prin proprietăți bune, în special prin rezistența la spălare, transpirație și lumină; rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabela 2.

Concluzii

Coloranții cationici cu structură antrachinon-acridonică sintetizați completează gama nuanțelor închise, de albastru și albastru-gri, la vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice indigene, prezentînd proprietăți tinctoriale superioare.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R. 57173, 9 mar., 1972.
2. Urseanu, F. și Preoteasa, M., Rev. Chim, **22**, nr. 10, 1971, p. 583.
3. Urseanu, F., Drăghici, C., Vintilă, R. și Sliam, E., Rev. Roumaine de Chimie, **18**, nr. 6, 1973, p. 1 019.

La data de 21 aprilie 1975, ora 13, Consiliul național al inginerilor și tehnicienilor — secția chimie — organizează, la Casa de cultură a sindicatelor din Ploiești, o masă rotundă cu tema: *„Studiul echilibrelor lichid-vapori"*.

Discuțiile se vor purta pe marginea susținerii unui referat de sinteză și a unor lucrări originale din domeniul studiului echilibrelor lichid-vapori, în care se tratează, în special, metode perfecționate pentru obținerea datelor experimentale, metode de corelare și calcul.

Lucrările mesei rotunde se vor desfășura sub conducerea prof. univ. dr. doc. Rodica Vîlcu de la Universitatea București.

Cei interesați își pot anunța participarea și titlul lucrării pînă la 1 IV a. c. la adresa: Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice-Ploiești, B^dul Republicii 291 (în atenția dr. ing. Fr. Gothard).

ANGELA LUPU
IOSIF DRIMUȘ
MARIAN TRIFAN
MARIA FLOAREA

Reținerea tensidelor cationice de tip aminic pe schimbători de ioni

D.C. 661.183.123

The results are given of some preliminary experimental researches concerning the retention possibilities of alkylamines with 6—16 carbon atoms in the molecule, of cyclo alkylamines (naphtenic amines) with 11—18 carbon atoms and of some fat di-and triamines on ion exchangers, Vionite CS3 and Dowex 50. It is suggested to find some retention solutions on ion exchangers of the amines from residual waters.

Fabricarea la scară industrială a tensidelor cationice de tip alchil și cicloalchilamine este determinată de multiplele lor utilizări, ca inhibitori de coroziune [1, 2, 3], ca dispersanți [4, 5], ca agenți de oleofilizare [6, 7], ca agenți de hidrofobizare [8, 9] etc. Fabricarea și utilizarea produșilor menționați ridică, în același timp, probleme deosebit de acute, legate de protecția mediului ambiant, în principal a apelor. De asemenea, este cunoscut faptul că, de cele mai multe ori, produsele de sinteză, față de cele naturale, rezistă mai mult proceselor de degradare biologică din rîuri sau din instalațiile de epurare, dar, totodată ele pot fi toxice pentru organismele acvatice [9, 10]. Efectele lor negative se manifestă, în general, asupra calității apelor de suprafață (aspect, miros, limitarea transferului de oxigen etc.), putînd produce, de asemenea dificultăți în epurarea sau tratarea apei potabile.

Într-o lucrare precedentă [11], privind comportarea tensidelor cationice aminice față de microorganismele din instalațiile de epurarea biologică, s-a constatat că aminele și diaminele alifatice, ca și cele naftenice, sînt toxice pentru microorganisme, la concentrații ce depășesc 10 mg/l. Prezența lor în rîuri, respectiv în stațiile de epurare, periclitează procesul vital al microorganismelor și, deci, poate duce la scoaterea acestora din funcțiune.

Cercetări recente, privind toxicitatea aminelor alifatice, au fost realizate de K u k l i n a și colaboratorii [12], care, studiind proprietățile organoleptice ale apelor impurificate cu amine, au găsit că, prezența cantităților mici de amine grase determină înrăutățirea proprietăților apelor sub aspectul mirosului, al gustului etc. Datorită acestor efecte, concentrațiile admisibile ale aminelor alifatice C_7—C_{20} se situează între 0,03 și 0,1 mg/l.

Datorită toxicității aminelor și efectelor organoleptice negative, apare necesară găsirea unor soluții de reținere a lor, prin procedee cu tehnici simple, economice, rapide și eficiente.

În acest articol se redau rezultatele cercetărilor experimentale preliminare privind posibilitățile de reținere a alchilaminelor cu 6—16 atomi de carbon în moleculă, a cicloalchilaminelor (amine alifatice) cu 11—18 atomi de carbon și a unor di- și tri-amine grase, pe schimbători de ioni.

Aminele alifatice și cicloalifatice sînt puțin solubile în apă, solubilitatea în condiții normale de temperatură variind invers proporțional cu masa lor moleculară [13]. Aceasta nu permite o dozare chimică din soluții apoase, de aceea s-a adoptat tehnica de studiu privind reținerea tensidelor cationice de tip aminic din soluțiile lor metanolice. Metanolul asigură solubilizarea aminelor, condiție necesară determinărilor analitice, dar în același timp, el este un dizolvant amfiprotic, în care amina se află ionizată. Acest fenomen facilitează reținerea pe rășini schimbătoare de ioni. Folosirea metanolului, ca solvent, în studiul schimbului ionic pe cationiți, permite, de asemenea studiul reținerii aminelor la diferite concentrații.

Partea experimentală

Determinarea capacității de reținere statică

Metoda de determinare a capacității de reținere [15] presupune aducerea în contact a întregii cantități de soluție de amină un timp determinat, după care cele două faze se separă și se determină din faza lichidă cantitatea de amină rămasă. Prin diferență, se calculează cantitatea de amină reținută pe rășină.

Se iau în lucru (cantități fixe de rășină uscată) 5 grame de Dowex 50 × 10 și, respectiv, Vionit CS3; se lasă rășina în apă bidistilată 24 de ore, pentru gomflare.

Rășina inițială fiind în forma RNa, se aduce la forma RH prin introducerea ei într-o soluție de HCl 5%:

$$RNa + HCl \rightarrow RH + NaCl.$$

Se spală din nou rășina cu apă bidistilată pînă la *p*H-ul apei, pentru eliminarea urmelor de acid clorhidric, și apoi cu alcool metilic, întrucît se lucrează în mediu metanolic.

Se adaugă peste rășina astfel pregătită o cantitate de amină, de concentrație 1% (100 ml soluție) și se lasă în contact 24 de ore, timp în care se agită la intervale de timp pentru mărirea eficienței reținerii. După 24 de ore se separă fazele; soluția metanolică se prinde într-un balon, și se determină cantitatea de amină prin titrare cu acid clorhidric 1 N în metanol.

Metanolul mărește bazicitatea aminelor, în scopul unei titrări mai nete; soluția astfel preparată se standardizează cu o soluție apoasă 1 N de KOH, folosind ca indicator albastru de bromfenol; virajul se produce la *p*H = 3—4,6, albastru purpuriu în mediu alcalin, galben în mediu acid.

Capacitatea de reținere statică se calculează prin diferență.

Determinarea capacității de schimb în condiții dinamice

Pentru determinarea capacității de schimb în condiții dinamice se folosește metoda trecerii soluției de amină printr-o coloană conținînd o cantitate cunoscută de schimbător de ioni (5 g). Se lucrează pe aceeași cantitate de rășină (5 g) uscată, care se pregătește în cazul determinării de schimb în condiții statice (C_s).

Se introduce rășina într-o coloană cu diametrul de 10 mm și înălțimea de 50 cm, se spală cu apă bidistilată, pînă cînd efluentul nu mai este galben.

Prin coloană se trece o soluție de HCl 5% pentru aducerea rășinii în forma H, pînă ce concentrația din efluent este egală cu concentrația HCl din afluent.

După spălare cu apă bidistilată, pentru eliminarea urmelor de regenerator, la *p*H-ul apei, se spală rășina cu metanol, apoi se umple coloana cu o soluție 1% de amină în metanol, care picură cu o viteză de 2,5 ml/min.

Pentru eliminarea substanței rămase în interstiții, se efectuează spălarea cu metanol.

Se eluează ionii cu o soluție metanolică de acid acetic (rășina trece în forma H inițială), apoi se face spălarea cu metanol, în care acetații aminelor sînt mai solubili.

Regenerarea rășinii se face cu HCl 5%, în eventualitatea că prin eluare cu o soluție metanolică de acid acetic nu s-a ajuns la forma ionică inițială.

Capacitatea de schimb utilă

Capacitatea de schimb utilă a rășinii schimbătoare de ioni se determină din volumul de soluție care a trecut prin coloană, pînă la apariția ionilor de amină în efluent. Apariția ionilor de amină în efluent se determină colorimetric prin metoda cu 2,4-dinitroclorbenzen sau urmărind variația de *p*H în efluent.

Se măsoară volumul de soluție trecut prin rășina luată în lucru, V_1, și, cunoscînd concentrația solutiei C_1, se poate calcula capacitatea utilă:

$$Cu = \frac{V_1 \cdot C_1}{b} \cdot 100$$

unde:

V_1 este volumul de soluție trecut prin coloană pînă la apariția ionilor de amină în efluent;
C_1 — concentrația aminei în afluent;
b — substanță uscată, g.

Capacitatea de schimb utilă este o parte a capacității de schimb totale; în tabele și grafice se află exprimată în g amină reținută/100 g rășină sau milimoli/100 g rășină.

Capacitatea de schimb totală

Capacitatea de schimb totală se referă la capacitatea de schimb a cationitului pînă în momentul în care concentrația ionilor de amină în efluent devine egală cu concentrația ionilor de amină din afluent.

Pentru a determina acest moment de egalare a celor două concentrații, se folosește o metodă de determinare a *p*H-ului soluției astfel: se determină *p*H-ul soluției în 1% metanol, notat V_1, volum de soluție ce corespunde unei reținere totale a aminelor, după care se urmărește *p*H-ul la fiecare 10 ml soluție (efluent). Cînd s-a ajuns la o egalizare a *p*H-urilor, înseamnă că, capacitatea de reținere a rășinii este nulă. Se măsoară volumul soluției trecut peste rășină (notat V_2). Această cantitate de soluție V_2 și cantitatea de soluție V_1 se titrează separat cu HCl 1 N în prezență de albastru bromfenol, pînă la virarea culorii albastru-azuriu la galben.

Ținînd cont de faptul că 1 ml HCl 1 N = 1 milimol amină, se face diferența între numărul de ml de HCl 1 N folosiți la titrarea volumului V_2 și numărul de mlHCl 1 N folosiți la titrarea unei cantități echivalente de soluție V_1 de concentrație 1% gr. (luată în lucru), se poate determina capacitatea totală de schimb astfel:

$$C_{tot} = C_u + C_R$$

unde C_R este capacitatea de reținere reziduală (Calculată mai sus).

Rezultate și discuții

Pentru urmărirea procesului de reținere a aminelor și poliaminelor pe schimbători de ioni cationici s-a determinat mai întîi sensibilitatea metodei de identificare și de dozare a acestora cu 2,4-dinitroclorbenzen, după o metodă descrisă în literatura de specialitate [14]. Intensitatea culorii este în funcție de cantitatea de amină. În tabela 1 sînt prezentate concentrațiile minime la care identificarea pe bază de culoare a aminelor în soluție metanolică mai este posibilă.

În toate cazurile se constată că concentrațiile minime sînt relativ mici, variind între 0,09 și 0,50 g/l.

Schimbătorii de ioni folosiți în experimentări au fost: cationiții Dowex 50 × 10 și Vionit CS3.

Capacitățile de schimb s-au examinat atît în condiții statice, cît și în condiții dinamice.

Capacitatea de schimb în condiții statice a fost determinată pentru un număr de șapte amine alifa-

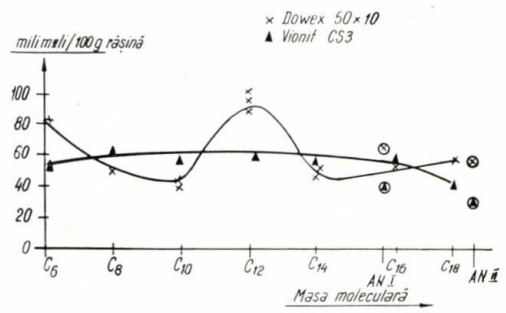


Fig. 1. Capacitatea de schimb static în condițiile aminelor alifatice $C_6 - C_{18}$ și ale aminelor naftenice $C_{11} - C_{14}$ (AN I) și, respectiv, $C_{14} - C_{18}$ (AN II).

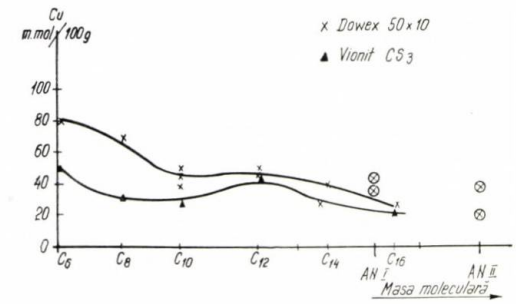


Fig. 2. Capacitatea de schimb utilă a aminelor alifatice și naftenice.

Tabela 1

CONCENTRAȚII MINIME NECESARE IDENTIFICĂRII AMINELOR ȘI POLIAMINELOR PRIN REACȚIA DE CULOARE

Nr. crt.	Denumirea aminei	Conc. min., g/l	Nr. crt.	Denumirea aminei	Conc. min. g/l
1	Hexilamină	0,09	9	Cocos triamină	0,20
2	Decilamină	0,12	10	Tridecilamină	0,12
3	Octilamină	0,30	11	Didodecilamină	0,42
4	Dodecilamină	0,34	12	1,12-Dodecandiamimă	0,15
5	Tetradecilamină	0,15	13	Etilen diamină	0,40
6	Hexadecilamină	0,50	14	Hexametilen diamină	0,37
7	Octadecilamină	0,42	15	Amine naftenice $C_{11}-C_{14}$	0,45
8	Cocos diamină	0,29	16	Amine naftenice $C_{14}-C_{18}$	0,45

tice și două amine cicloalifatice (naftenice, obținute din acizii naftenici naturali), rezultatele obținute fiind prezentate în figura 1.

Analizînd dependența capacității de schimb în condiții statice de masa moleculară a compusului aminic, așa cum reiese din tabela 2, se constată că aceasta este practic independentă în cazul cationitului Vionit CS3 (variațiile intrînd în limitele erorilor experimentale).

Această comportare a aminelor față de schimbătorii de ioni de tipul Vionit CS3 este în concordanță cu caracterul de bazicitate, care în seria omologă metil — heptadecilamină nu diferă sensibil [15].

Tabela 2

VARIAȚIA CAPACITĂȚII DE SCHIMB STATICE LA AMINELE ALIFATICE PRIMARE ȘI NAFTENICE

Nr. crt.	Denumirea produsului	Masa moleculară	Dowex 50×10 % milimoli	Vionit CS3 % milimoli
1	Hexilamină	101	79	49
2	Octilamină	129	50	58
3	Decilamină	151	43	56
4	Dodecilamină	185	97	59
5	Tetradecilamină	213	47	56
6	Hexadecilamină	241	54	54
7	Octadecilamină	269	65,5	41
8	AN I	236	63	27,5
9	AN II	275	58	31

În cazul cationitului Dowex 50 × 10, se constată că reținerea este maximă pentru dodecilamină. Acest fapt este deosebit de interesant, deoarece, bazați pe apropierea constantelor de bazicitate, se aștepta ca valoarea maximă a capacității de reținere să corespundă aminei cu masa moleculară cea mai mică (avînd volumul molecular cel mai mic).

Creșterea capacității de reținere în condiții statice de la 43 milimoli/100 g rășină pentru decilamină, la 97 milimoli/100 g rășină (Dowex 50 × 10) pentru dodecilamină, urmată de scăderea la 47 milimoli/100 g rășină, corespunzător tetradecilaminei, evidențiază o reținere netă a aminei cu 12 atomi de carbon în moleculă. Această comportare surprinzătoare a dodecilaminei față de omologii inferiori și superiori a mai apărut și în alte lucrări ale autorilor privind fenomenele legate de interacțiunea amină (tensidă) și suprafețele solide. Datorită complexității acestei interacțiuni și factorilor care o influențează, autorii consideră că nu dețin date suficiente pentru a da o explicație teoretică fenomenului.

Privind comparativ eficacitatea de reținere a celor doi schimbători de ioni studiați, se constată că, ei au capacități de reținere a aminelor alifatice primare și, respectiv, a aminelor naftenice apropiate, astfel încît apare evidentă folosirea produsului indigen Vionit CS3, cu avantajele economice corespunzătoare.

Analizînd capacitatea utilă de reținere în condiții dinamice a aminelor alifatice $C_{16} - C_{18}$, exprimată în milimoli/100 g cationit (fig. 2) se constată că pentru ambii cationiți folosiți aceasta scade o dată cu creșterea masei moleculare a aminei. Aceeași variație se înregistrează și în cazul capacității totale de schimb (fig. 3).

Pentru cicloalchilaminele AN I și AN II, capacitățile utile și totale de reținere sînt relativ mai mici decît pentru alchilaminele corespunzătoare. Aceasta se datorește volumului molecular comparativ mai mare decît al aminelor alifatice.

Scăderea numărului de milimoli amină reținută pe 100 g rășină o dată cu creșterea numărului de atomi de carbon în moleculă, poate fi atribuită procesului

de reţinere prin adsorbţie, bazicitatea aminei în seria omoloagă avînd un rol mai puţin evident.

Compararea celor doi cationiţi în condiţii dinamice diferă foarte puţin, înregistrîndu-se o mică creştere a capacităţii de reţinere pe schimbătorul Dowex 50 × 10.

Capacităţile de reţinere pe aceiaşi cationiţi, în condiţii dinamice, a unor diamine de tipul dodecil-N-propilendiaminei sînt mai mici decît în cazul monoaminelor primare, corespunzătoare catenei lungi a diaminei (fig. 4). Constatarea poate fi corelată cu concluziile anterioare, şi anume că în procesul de reţinere pe schimbători de ioni a aminelor şi poliaminelor, fenomenul de adsorbţie joacă rolul principal. Deşi amina posedă două grupe amino, şi deci are bazicitatea mai mare decît a monoaminei, datorită volumului ei molecular mărit, este reţinută de cationit în proporţie mai mică.

Scăderea capacităţii de reţinere pe cationiţi scade o dată cu creşterea hidrofiliei aminelor, de la amina primară la diamină şi, respectiv, la triamină (dodecil-N, N-dipropilentriamină).

Analizînd dependenţa capacităţii de reţinere a alchilaminelor şi cicloalchilaminelor de viteza de curgere în coloana cu schimbători de ioni, în toate cazurile menţionate, se consideră că rezultatele optime se obţin în domeniul 1,5—4,5 ml/min.

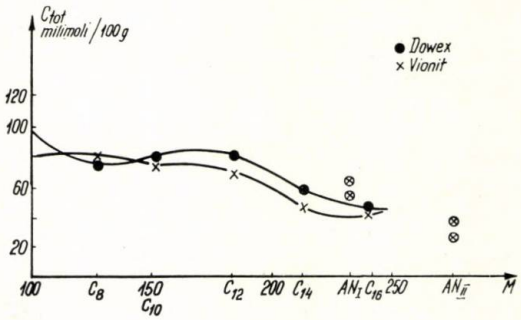


Fig. 3. Capacitatea totală de reţinere a aminelor alifatice şi naftenice.

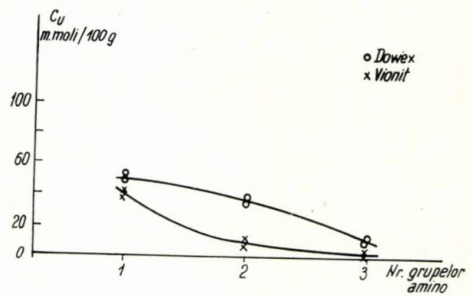


Fig. 4. Capacitatea utilă de reţinere a aminelor şi poliaminelor în funcţie de numărul de grupări amino.

Concluzii

1. S-a analizat posibilitatea reţinerii aminelor alifatice primare şi secundare pe schimbători de ioni Dowex 50 × 10 şi Vionit CS3, în condiţii statice şi dinamice.

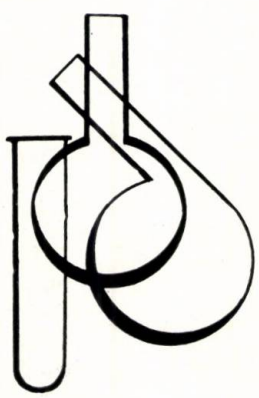
2. Capacitatea de schimb în condiţii statice are loc în condiţii mai bune pentru produsul românesc Vionit CS3, avînd un spectru larg de reţinere. Se constată o reţinere selectivă a aminei C_{12} în cazul cationitului Dowex 50 × 10.

3. Capacitatea de schimb în condiţii dinamice este practic identică pentru cei doi schimbători, reţinerea fiind eficientă pentru toate aminele indicate.

4. Fenomenul de reţinere are loc în principal prin adsorbţie, schimbul ionic, datorat bazicităţii aminelor, a căror constantă $K_{\text{bazicitate}}$ nu diferă prea mult, avînd un rol secundar.

Bibliografie

1. Scripcenko, V. T., Corrosia i Zascita, **4**, 1971, p. 8
2. Akstinat, M. Werkstoffe u Korrosion, **21**, 4, 1970, p. 273.
3. Drimuş, I., Adamache, I. şi Ludoşan, E. Inhibitori de coroziune, Ed. tehnică Bucureşti, 1969.
4. Gantz, G. M. Amer. Dyestuff Reporter, **11**. 1968, p. 34.
5. Chwalla, A., Tenside, **12**, 1967, p. 390.
6. Deduşenko, G. Ya. ş.a., Azerb. Neft. Khoz. **7**, 1969, p. 22.
7. Ovcharenko, F. D. Ukr. Khim. Zh., **35**, nr. 1, 1969, p. 80.
8. Shemonaeva, D. S. şi Kolbanovskaia, A. S. Kolloid, Zh., **32**, nr. 5, 1970, p. 783.
9. Vater, J. Bitumen Teere Asphalte Peche, **21**, nr. 2, 1970, p. 47.
10. Vaicum, L. M. Biodegradabilitatea detergenţilor, Ed. Academiei R.S.R., 1970.
11. Lupu, A şi Vaicum, L. M. Rev. Chim. **5**, 1974, p. 371.
12. Kuklina, M. V., Zyabbarowa, S. A. şi Teplyakowa, E. V., Prom. Zagyznenia Vodomov **9**, 1969, p. 119.
13. Harwood, H. J., Ralston, A. W. şi Selby, W. M. J. Amer. Chem. Soc. **7**, 1941, p. 63.
14. Soh, R. A. şi Qnadri, A. A., Talanta **10**, 1963, p. 10.
15. Siggia, S. Quantitative Organic Analysis, New York, 1966, p. 417



DUMITRU C. CÖRMÖŞ
TUDOR SURDEANU

Considerații privind utilizarea unei alumine calcinate indigene de înaltă puritate în fabricarea porțelanului superaluminos

I. Caracteristicile fizico-chimice ale aluminei calcinate de înaltă puritate

D.C. 669- 712: 666. 5

The physical and chemical characteristics are given of the high-purity calcinated alumina obtained by the acid treatment of technical aluminium hydrate under well established thermodynamic conditions after a method proposed by the authors for being patented.

La fabricarea porțelanului superaluminos, cu caracteristici mecanoelectrice ridicate, se utilizează alumine calcinate de înaltă puritate, cu un conținut ridicat de $\alpha - Al_2O_3$ și scăzut de Na_2O [1].

Pentru obținerea unor astfel de alumine, în literatura de specialitate se cunosc o serie de procedee bazate pe diferite metode. Astfel, unele metode pornesc de la $Al(OH)_3$, sub formă de macle mici, obținut prin procedeul Bayer, care se spală intens, se usucă și se calcinează la 1200°C, timp de 2 ore [2].

Alumina calcinată se spală bine și se calcinează din nou. Operațiile de spălare și calcinare repetîndu-se de cîteva ori, se ajunge la un produs finit cu un conținut de Na_2O mai mic de 0,02% [3—5].

Alte metode folosesc calcinarea aluminei în prezența diferiților compuși chimici, care ușurează eliminarea oxizilor alcalini prin volatilizare [6, 7], sau prin spălarea sărurilor alcaline rezultate [8—10]. De asemenea, au fost propuși pentru eliminarea alcaliilor schimbătorii de ioni [11]. Unele procedee folosesc pentru prepararea aluminei calcinate de înaltă puritate diferiți compuși organici cu aluminiu, ca: butoxidul de aluminiu, amiloxidul de aluminiu [12] sau izopropoxidul de aluminiu [13].

Alumina calcinată de înaltă puritate se obține, de asemenea, prin reacția aluminiului metalic cu diferiți compuși chimici, în condiții termodinamice bine precizate [14, 15].

Industrial, aluminele calcinate de înaltă puritate cele mai folosite la fabricarea porțelanului superaluminos sînt cele fabricate de firmele ALCOA (S.U.A.) și Giulini (R.F.G.).

Caracteristicile aluminelor calcinate de înaltă puritate fabricate de firma ALCOA sînt prezentate în tabela 1 [16, 17].

Dimensiunile medii ale particulelor aluminei A-10 sînt cuprinse între 6 și 10 μ, iar cele ale aluminei A-14 între 2 și 5μ, ceea ce determină contracții diferite la ardere.

Conținutul de Na_2O este de maximum 0,13% în alumina A-10 și de maximum 0,05% în alumina A-14. Ambele sorturi de alumină au un conținut de α-Al_2O_3 mai mare de 95%.

Aluminele pentru ceramici speciale fabricate de firma Giulini [18] au un conținut de Na_2O cuprins între 0,05 și 0,10%. Diferitele sorturi se deosebesc între ele prin dimensiunea medie a particulelor, care variază între 2,5 și 7,0 μ.

În U.R.S.S., se fabrică o serie de alumine calcinate de înaltă puritate utilizate în industria ceramicii și a refractarelor corindonice. Caracteristicile acestor alumine sînt prezentate în tabela 2 [19].

Se remarcă conținutul foarte scăzut de Na_2O la aluminele GA8 și GA6 (0,003 și 0,008% Na_2O).

Aluminele calcinate de înaltă puritate prezintă importanță industrială din ce în ce mai mare, datorită multiplelor ei aplicații. Astfel, datorită unor caracteristici importante, ca: puritate chimică înaltă; duritate mare (9,0 pe scara Mohs); densitate ridicată (3,75—3,90 g/cm^3); punct de topire înalt (2040°C); capacitate de adsorbție și inerție chimică ridicată; bună conductivitate termică și rezistență la șoc termic; înaltă rezistență electrică la temperaturi normale și ridicate; aluminele calcinate de înaltă puritate sînt tot mai mult utilizate în industria ceramicii, a refractarelor speciale și a suporților pentru catalizatori [12, 16, 20—27].

Partea experimentală

Alumina calcinată fabricată în țară (tabela 3, -STAS 1272-68), datorită conținutului ridicat de Na_2O (max. 0,60%), este improprie pentru fabricarea porțelanului superaluminos, destinat obținerii unor piese cu caracteristici electrice și fizico-mecanice superioare.

Ținînd seamă de necesitățile actuale și de perspectivă ale industriei românești, autorii, folosind ca materie primă hidratul de aluminiu produs de Întreprin-

Tabela 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE ALUMINELOR CALCINATE DE ÎNALTĂ PURITATE TIP ALCOA [16, 17]

Caracteristici		A-10	A-14
compoziția chimică %	Al_2O_3 %	99,5	99,6
	SiO_2 %	0,08 (max. 0,12)	0,12 (max. 0,2)
	Fe_2O_3 %	0,03 (max. 0,05)	0,03 (max. 0,05)
	Na_2O %	0,10 (max. 0,13)	0,04 (max. 0,05)
	pierderi la calcinare la 1200°C	0,2	0,2
	H_2O totală	0,3 (max. 0,5)	0,3 (max. 0,5)
greutatea specifică g/cm³		3,8÷3,9	3,8÷3,9
mărimea medie a particulelor, μ		6÷10	2÷5
contracția* %		14÷16	16÷18
α-Al_2O_3		>95	>95
aspectul		pulbere albă	pulbere albă
* contracția a fost determinată pe probe sinterizate la 1800°C timp de 1 oră			

Tabela 2 [19]

Marca aluminei	Compoziția chimică,* % gr					Greutatea specifică, g/cm³
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	
GA85	>99,89	<0,01	0,02	<0,01	0,05	3,88÷3,87
GA8	>99,89	0,06	<0,01	<0,01	0,003	3,80÷3,89
GA6	>99,85	0,1	<0,01	0,02	0,008	3,77
GO	>99,60	0,1	0,07	0,02	0,19	3,79÷3,82

* Aluminele au fost calcinate la 1550 °C

derea de alumină — Oradea, au pus la punct un procedeu de fabricare a aluminei calcinate de înaltă puritate [28]. În lucrarea de față sînt prezentate

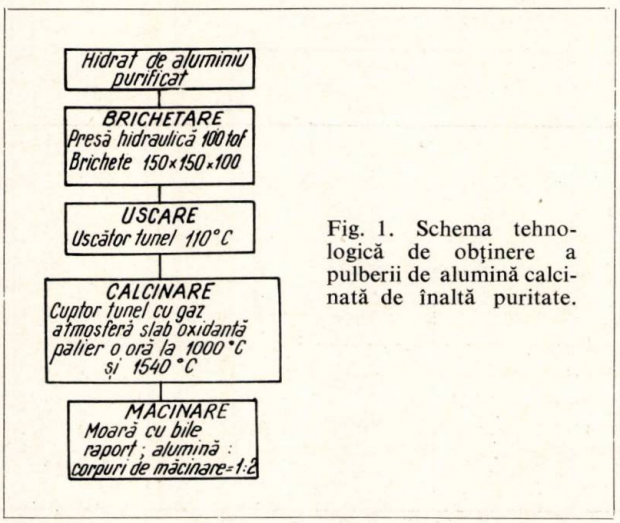


Fig. 1. Schema tehnologică de obținere a pulberii de alumină calcinată de înaltă puritate.

Tabela 3

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE ALUMINELOR CALCINATE ROMÂNEȘTI (STAS 1272—68)

Calitatea		AA_0	AA_1	AA_2
aspect		pulbere de culoare albă		
	Al_2O_3 min.	99	—	—
	SiO_2 max.	0,035	0,05	0,15
	Fe_2O_3 max.	0,030	0,04	0,05
	Na_2O max.	0,60	0,60	0,60
	pierderi la calcinare la 1100°C	0,50	1,00	1,50
greutatea specifică, g/cm³ min.		3,85	—	—
particule între 25 și 80μ, % min.		60	—	—
α Al_2O_3		>85	—	—

caracteristicile fizico-chimice ale aluminei calcinate de înaltă puritate obținute de autori.

Hidratul de aluminiu utilizat în acest scop a avut următoarea compoziție chimică: umiditate — 10%, apă de cristalizare — 35%, $Al(OH)_3$ — 55%, SiO_2 — 0,014%, Na_2O — 0,45% și Fe_2O_3 — 0,013%.

Prin tratare acidă în condiții de temperatură și presiune bine determinate, descrise pe larg în [28],

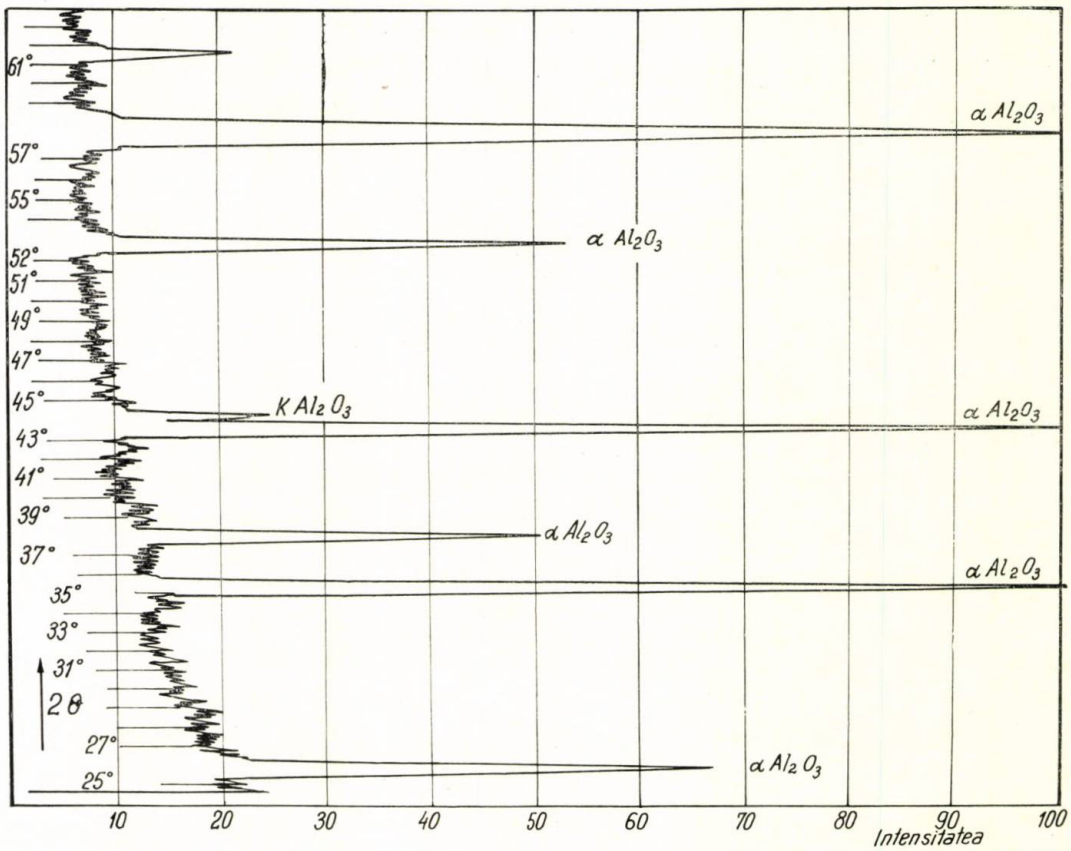


Fig. 2. Difractograma aluminei calcinate de înaltă—puritate (șarja H_1 calcinată de 1540°C).

Tabela 4

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A DIFERITELOR ȘARJE DE HIDRAT DE ALUMINIU PURIFICAT, % gr

Șarja	Umiditate	P. C. 1100°C	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O
H_1	32,60	22,23	0,008	0,004	0,20
H_2	26,80	21,81	0,007	0,004	0,14
H_3	26,65	21,13	0,007	0,004	0,175
H_4	28,81	22,19	0,006	0,005	0,165

conținutul de Na_2O a fost redus în hidratul de aluminiu la 0,14—0,20%. De asemenea, a fost redus conținutul de SiO_2 și Fe_2O_3, așa cum se observă din tabela 4. Pentru obținerea aluminei calcinate de înaltă puritate hidratul de aluminiu a fost supus operațiilor tehnologice prezentate în figura 1.

Compoziția chimică a aluminei calcinate obținută de autori este prezentată în tabela 5. Prin calcinarea diferitelor șarje de hidrat de aluminiu purificat și calcinat la 1 540°C, conținutul de Na_2O a fost redus la 0,08%. Conținutul de SiO_2 a variat între 0,13 și 0,16%, iar cel de Fe_2O_3 a fost cuprins între 0,006 și 0,007%. Conținutul de Na_2O a scăzut în toate șarjele sub 0,10%.

Tabela 5

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ALUMINEI CALCINATE DE ÎNALTĂ PURITATE, % gr.

șarja	α Al_2O_3 %	Compoziția chimică, %				Greutatea specifică, g/cm³
		Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	
H_1 calcinată la 1000°C	—	>99,5	0,019	0,006	0,18	3,78
H_1 calcinată la 1540°C	>95	>99,5	0,016	0,007	0,08	3,86
H_1 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	>95	>99,5	0,018	0,007	0,10	3,86
H_2 calcinată la 1000°C	—	>99,5	0,015	0,006	0,12	3,75
H_2 calcinată la 1540°C	>95	>99,5	0,013	0,006	0,08	3,87
H_3 calcinată la 1000°C	—	>99,5	0,015	0,006	0,15	3,75
H_3 calcinată la 1540°C	>97	>99,5	0,013	0,006	0,09	3,87

Tabela 6

COMPOZIȚIA GRANULOMETRICĂ A PULBERILOR DE ALUMINĂ CALCINATĂ DE ÎNALTĂ PURITATE.

Șarja	Particule cu diametrul mai mare de ... [μ]			
	11,19	8,09	6,60	4,67
H_1 calcinată la 1540°C măcinată 6 ore	84,04	89,36	91,49	93,08
H_1 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	78,72	84,04	86,17	88,83
H_2 calcinată la 1540°C măcinată 6 ore	62,77	71,81	78,72	85,11
H_2 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	58,51	66,49	73,40	79,26
H_3 calcinată la 1540°C măcinată 6 ore	86,17	89,36	90,42	90,02
H_3 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	84,04	86,70	88,83	90,96
alumină AICOA A-14	21,28	30,85	44,15	71,81

Prin măcinarea brichetelor de alumină calcinată în mori cu bile (căptușeala și corpurile de măcinare confecționate dintr-un porțelan superaluminos), prin uzura căptușelii și a corpurilor de măcinare, conținutul de Na_2O în pulberea de alumină calcinată a crescut de la 0,08 la 0,10%, pentru șarja H_1.

Analiza difractometrică a aluminei calcinate ne arată că conținutul de α-Al_2O_3 este de peste 95% în condițiile de calcinare a hidratului la 1 540°C, așa, cum rezultă tabela 5.

În figura 2 se prezintă difractograma aluminei de înaltă puritate, calcinată la 1 540°C.

Difractogramele au fost înregistrate cu difractometrul tip TUR -M61, cu anticatod de Cu la 36 kV și 20 mA, cu o viteză de înregistrare de 2°/min.

Compoziția granulometrică a pulberii de alumină calcinată, obținută conform schemei prezentate în figura 1, este dată în tabela 6, comparativ cu cea a unui lot de alumină ALCOA.

Se observă că, în condițiile de măcinare aplicate, particulele de alumină au un diametru mediu mai mare decît cel al aluminelor ALCOA.

Concluzii

Conținutul de Na_2O în hidratul de aluminiu produs de Întreprinderea de alumină-Oradea, purificată după procedeul propus de autori, a fost redus de la 0,45 la 0,14—0,20%.

Hidratul de aluminiu purificat, supus unor operații de brichetare, uscare și calcinare, la temperatura de 1 540°C, a permis obținerea unei alumine calcinate cu un conținut de Na_2O cuprins între 0,08 și 0,09% și un conținut de α-Al_2O_3 mai mare de 95%. De asemenea, conținutul de Fe_2O_3 a fost redus în alumina alccatăin la 1 540°C la 0,006—0,007%.

Pulberea de alumină calcinată cu granulația necesară diferitelor scopuri industriale poate fi obținută prin măcinarea brichetelor de alumină calcinată în diferite condiții tehnologice. Utilajele și condițiile de măcinare trebuie astfel alese, încît să se evite impurificarea.

Bibliografie

1. Surdeanu, T. Industria ușoară, **20**, nr. 6, 1973, p. 345.
2. Filip, I. și alții. Tehnologia fabricării aluminei și aluminiului, Ed. didactică și pedagogică București, 1964, p.
3. Zakharzhevskii, O. N., Butorin, L. M., Vertiletskii, G. I., Nestorov P. G. și Savel'eva, N. N. Brevet URSS, nr. 196752. 31. V. 1967; C. A. **68**, (1968); P 31632 r.
4. Trombe, F. și Foex, M. Bull. Soc. Chim. France, nr. 4, 1965, p. 1 070.
5. L'Électro-Réfractaire, Brevet Franța. nr. 82047, 20. XII. 1963; C.A. **60**; P. 10242 e.
6. Giulini, G. G.m.b.h., Brevet Franța, nr. 1 389 829, 19 02 1965, C.A. **63**. (1965); P 7934c.
7. Pirogov, A. A. și colab., Ogneuporî, nr 1, 1970, p. 37.
8. Gitzen, H. W., Brevet U.S. nr. 2 092 452, 4 VI. 1963; C.A. **59**, 1963; P 4818 a.
9. Watson, R. D., Lipman, A jr. și Royce, V. jr. D Brevet U.S. 3106452; 8. X. 1963; C.A. **60**, P 222 b.
10. Fenerty, J. M., Brevet U.S.A. 2961297; 22. XI. 1960; CA 55 p. 148506
11. Leum, L N. Conner, J E. jr., Rothrock, J J. și Shipley, C S. Brevet U.S. 3073675; 15. I. 1963; C.A. **58**, 1963; P. 7634e.
12. Moldovan, I. și colab., Rev. chim., **15**, nr. 11, 1964, p. 665.
13. Stumpf, H. C., și colab., Ind. Eng. Chem. **42**, nr. 7, 1950, p. 1398.
14. Bloch, H S. Brevet U.S. 2, 867. 505; 6. I. 1959; CA. 53 p. 9591 d
15. Hervert, G. L. și Bloch, H. S. Brevet U.S. 2855275; 7. Xd. 1958. C.A. 53 P 11 778 g
16. *** Prospect ALCOA Product Data Chemicals., ian. 1968.
17. *** CERAMIC AGE, iul, **86**, nr. 7, 1970. p. 10
18. *** Prospect Productions programm. Gegr. Giulini GMBH, Ludwigshafen, Rhein.
19. Degtiareva, E. V. și colab., Ogneuporî, nr. **7**, 1970, p. 39.
20. *** The Refractories Journal, nr. 11, 1963, p. 475.
21. Everest, D. A. și colab., J. Mat. Sci., **6** nr. 3, 1971, p. 218.
22. Poluborainov, D. N. Khim. Nauka i Prom., **3**, nr. 1, 1958, p. 8.
23. Vîdric, G. A. în „Steclo i keramika", nr. 10, 1959, p. 35.
24. Ustyuzhanina, N. N. și Popilskii, R. Ya. Tr. Mosk. Khim. Tehnol. Inst. nr. 59, 1969, p. 137.
25. Surdeanu, T. Industria ușoară, **18** nr. 11, 1971, p. 700.
26. Gitzen, W H. Alumina as a Ceramic Material, 1970.
27. Schüller, H. K. Aluminium Oxid, Supliment la Keramischen Zeitschrift, nr. 7, 1970, p. 1.
28. Cörmeș, D. C. și Surdeanu, T. Brevet românesc, nr. de înregistrare Dosar OSIM 70, 492, din 11.04. 1972.

▲ ▲ ▲

IONEL GRIGORIU
CONSTANTIN CALISTRU

Modelarea procesului de prăjire a piritelor

IV. Influența vitezei de circulație a fazei gazoase

D.C. 661. 25: 541. 127

The influence of the circulation speed of the gaseous phase on the total speed of the process has been studied by using as contact model the "fixed monogranular layer". The experimental results have been interpreted by studying the influence of the circulation speed of the gaseous phase on the speed of the process and by means of differential and integral methods. It has been established that the oxidating roasting process of pyrites takes place in the studied speed field according to two macrokinetic models at low transformation degrees ($\eta = 0.00 + 0.85$) — the macrokinetic model — O_2 transfer through gaseous phase; at high degrees of transformation ($\eta > 0.7; 0.8$) — the macrokinetic model — the transfer of O_2 through the oxide crust. The kinetic equations of the process have been established as well as the values involved in the equations of the mathematical models, namely the transfer coefficient of O_2 through the gaseous phase (K_{tr}^{g}) and the consumption time of the granule (τ^0).

Viteza proceselor chimice care au loc în sisteme bi- și polifazice este esențial influențată de condițiile hidrodinamice, în special cînd viteza procesului chimic este determinată de viteza unui proces de transfer prin faza fluidă. Datorită acestui fapt, este necesar ca în orice cercetare experimentală, în scopul modelării procesului, să se precizeze condițiile hidrodinamice.

O metodă folosită de mulți cercetători pentru a pune în evidență condițiile în care procesul se desfășoară după modelul macrocinetic transfer printr-o fază, o constituie cercetarea influenței vitezei curentului de fluid asupra vitezei procesului global. Această metodă s-a folosit, în special, prin trasarea curbelor cinetice la trecerea fluidului printr-un strat granular fix sau fluidizat [1—5]. În condițiile în care viteza procesului global este puternic influențată de viteza de circulație, procesul chimic se desfășoară după modelul macrocinetic, transferul reactantului fluid către suprafața granulei [6].

În lucrări anterioare [7, 8], autorii au stabilit că procesul de prăjire a piritelor se desfășoară după două modele macrocinetice simple: transferul oxigenului prin faza gazoasă și transferul oxigenului prin crusta de oxizi formată. Pentru confirmarea celor stabilite, autorii realizează procesul de prăjire a piritei în condiții hidrodinamice, care să permită descrierea matematică a procesului, folosind modelul granulei [7—11]. În acest scop s-a elaborat modelul de contact „strat fix monogranular" [12], model ce permite folosirea datelor obținute la calculul procesului în reactoarele în strat fluidizat.

În condițiile „stratului fix monogranular", s-a studiat influența vitezei de circulație a fazei gazoase asupra vitezei procesului, pentru a pune în evidență condițiile desfășurării procesului de prăjire după diferitele modele macrocinetice, la diverse viteze de circulație a fazei gazoase. În același timp, s-a urmărit elucidarea unor afirmații contradictorii din literatură, referitoare la mecanismul macrocinetic al acestui proces [13—16].

1. Metodica cercetării experimentale

Pentru cercetarea influenței vitezei de circulație a fazei gazoase asupra vitezei procesului de prăjire, în condiții care să permită descrierea matematică a procesului, folosind modelul granulei cu miez nereacționat [9], s-a elaborat un anumit model de contact denumit „strat fix monogranular". Pentru realizarea „stratului fix monogranular" s-a folosit un reactor de cuarț cu umplutură de cuarț, peste care au fost introduse granule de pirită. Cantitatea de pirită din probă a fost mică (circa 0,2 g), astfel încît granulele, repartizîndu-se pe întreaga secțiune a reactorului ($D_R = 35$ mm), să fie distanțate una de alta și înconjurate de faza gazoasă. Acest model de contact elimină posibilitatea desfășurării procesului de prăjire după un proces de transfer de masă prin stratul de granule [12] și permite descrierea matematică a procesului folosind modelul granulei cu miez nereacționat [9]. Faptul că procesul de prăjire a piritelor se desfășoară după modelul granulei cu miez nereacționat a fost

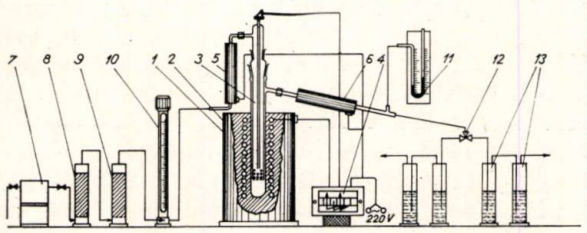


Fig. 1. Instalaţia experimentală pentru cercetarea macrocineticii procesului de prăjire oxidantă în „strat fix monogranular":

1 — reactor cuarţ; *2* — cuptor electric tubular; *3* — termocuplu; *4* — milivoltmetru termoregulator; *5* — preîncălzitor; *6* — schimbător de căldură; *7* — ventilator; *8* — vas cu $CaCl_2$; *9* — vas cu var sodat; *10* — rotametru; *11* — manometru; *12* — robinet cu trei căi; *13* — vase de absorbţie.

demonstrat experimental în lucrarea [22]. Instalaţia experimentală este prezentată în figura 1.

Pentru experimentări, s-a folosit o pirită granulată cu un conţinut foarte ridicat în sulf (49%), încît conţinutul în impurităţi să fie mic. Determinările experimentale au fost efectuate în condiţii izoterme, la $T = 800°C \pm 5$. Reglarea temperaturii în „stratul fix monogranular" s-a realizat cu termocuplul, *3* şi milivoltmetrul termoregulator, *4*. Viteza de circulaţie a fazei gazoase a variat între $4{,}24 \cdot 10^{-3}$ m/s şi $42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s. S-a lucrat cu un exces mare de aer, încît practic concentraţia oxigenului să rămînă constantă în timpul desfăşurării procesului. Granulaţia iniţială a piritei a fost de: $dp = 0{,}2575$; $dp = 0{,}565$; $dp = 2{,}250$ mm.

Gradul de transformare a sulfului util s-a determinat prin dozarea sulfului util transformat în SO_2. Cantitatea de SO_2 formată în timp s-a determinat prin absorbţia gazelor în vase de absorbţie, ce conţin un număr măsurat de mililitri NaOH N/10 şi H_2O_2 3%.

Curbele cinetice experimentale care redau influenţa vitezei de curgere asupra vitezei globale a procesului sînt prezentate în figurile 2, 3 şi 4.

2. Interpretarea rezultatelor experimentale

Datele experimentale au fost interpretate prin cercetarea influenţei vitezei de circulaţie a fazei gazoase asupra vitezei procesului, cît şi prin metodele diferenţială şi integrală.

Analiza curbelor cinetice reprezentate în figurile 2, 3 şi 4 arată o influenţă puternică a vitezei de circulaţie a fazei gazoase asupra vitezei procesului, ceea ce duce la concluzia că viteza procesului de prăjire a piritelor este puternic influenţată de transferul O_2 sau SO_2 prin faza gazoasă.

Pentru stabilirea influenţei specifice a vitezei de circulaţie a fazei gazoase, s-au tratat diagramele $\lg \frac{1}{\tau} - w,g$ prezentate în figurile 5,*a* şi *b*.

Analiza diagramelor din figurile 5,*a* şi *b* atestă faptul că viteza de circulaţie a fazei gazoase influenţează puternic viteza globală a procesului de prăjire. În acelaşi timp, se observă că la granulaţii mai mari ca $dp = 0{,}565$ mm şi la grade de transformare mari, la creşterea accentuată a vitezei de circulaţie a fazei gazoase, viteza procesului scade. Acest fenomen poate

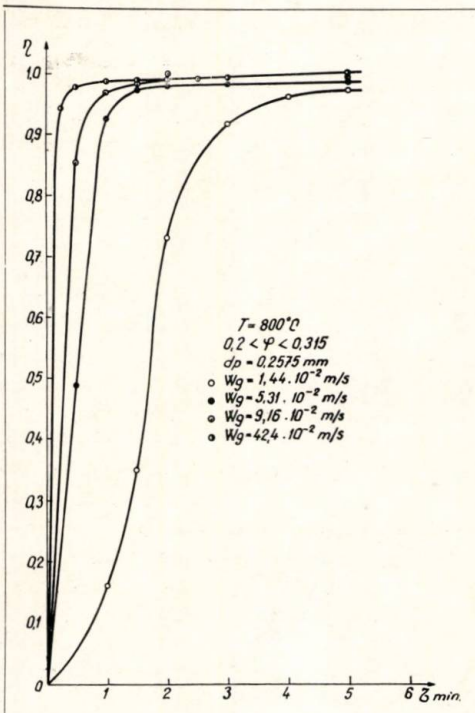


Fig. 2. Variaţia gradului de transformare a sulfului util, funcţie de timp şi viteza de circulaţie a fazei gazoase, pentru granulaţia $dp = 0{,}2575$ mm, $T = 800°C$.

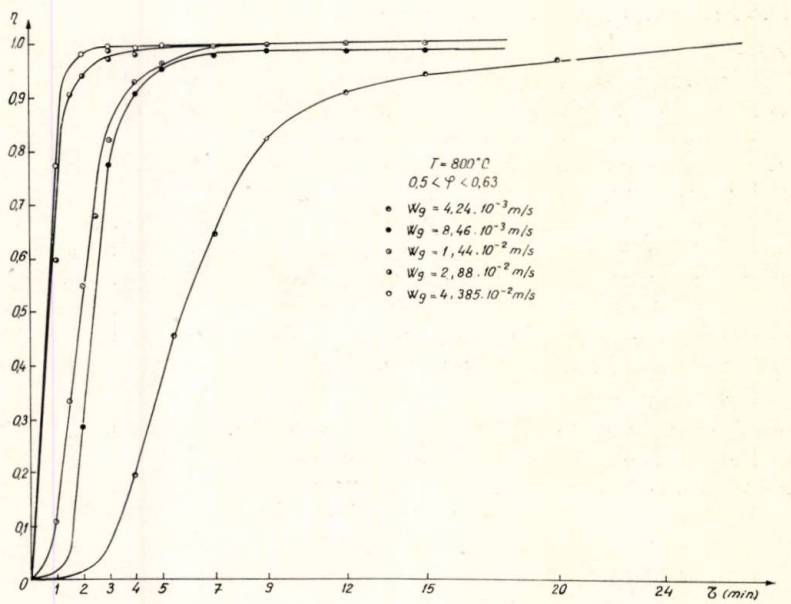


Fig. 3. Variaţia gradului de transformare a sulfului util, funcţie de timp şi viteza de circulaţie a fazei gazoase, pentru granulaţia $dp = 0{,}565$ mm, $T = 800°C$.

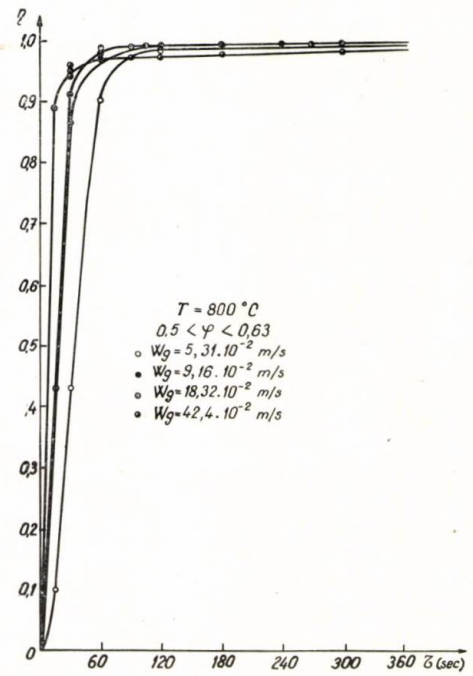


Fig. 4. Variația gradului de transformare a sulfului util, funcție de timp și viteza de circulație a fazei gazoase, pentru granulația dp = 0,565 mm, T = 800°C.

fi explicat prin faptul că, la viteze mari de circulație a fazei gazoase, procesul se desfășoară după modelul macrocinetic, transferul oxigenului prin crustă începînd cu grade de transformare mici.

Pentru stabilirea mecanismelor după care se desfășoară procesul de prăjire într-un interval mare al vitezei de circulație a fazei gazoase, rezultatele experimentale au fost interpretate și prin folosirea metodelor diferențială și integrală. În acest scop, s-a făcut descrierea matematică a procesului în condițiile hidrodinamice menționate, folosind modelul granulei cu miez nereacționat și bilanțul FeS_2 în granulă [7, 9, 10, 16]. Pentru fiecare model macrocinetic s-au stabilit ecuațiile diferențiale și integrale [22] ale modelelor matematice, prezentate în tabela 1.

Verificarea valabilității modelelor macrocinetice și matematice s-a făcut prin trasarea diagramelor corespunzătoare ecuațiilor diferențiale și integrale ale modelelor matematice prezentate în tabela 1. S-au verificat numai ecuațiile *a*, întrucît s-a lucrat cu un exces mare de aer, și practic CO_2 a fost păstrată constantă în timpul desfășurării procesului.

În figurile 6, 7 și 8 sînt trasate diagramele corespunzătoare dependenței specifice metodei diferențiale pentru modelul macrocinetic, transferul O_2 prin faza gazoasă [ec. (1) din tabela 1].

Analiza diagramelor din figurile 6, 7 și 8 arată o bună verificare a modelului diferențial pentru grade de transformare η = 0,0—0,6 sau η = 0,0—0,85, funcție de condițiile de experimentare. În speță, la granulații mari (dp = 2,25 mm), modelul diferențial pentru modelul macrocinetic, transferul O_2 prin faza gazoasă, este verificat pînă la valori ale lui η mai mici (circa 0,6—0,7), la granulații mici (dp < 0,565 mm) modelul diferențial este verificat pînă la valori mai mari ale lui η (η = 0,8—0,9).

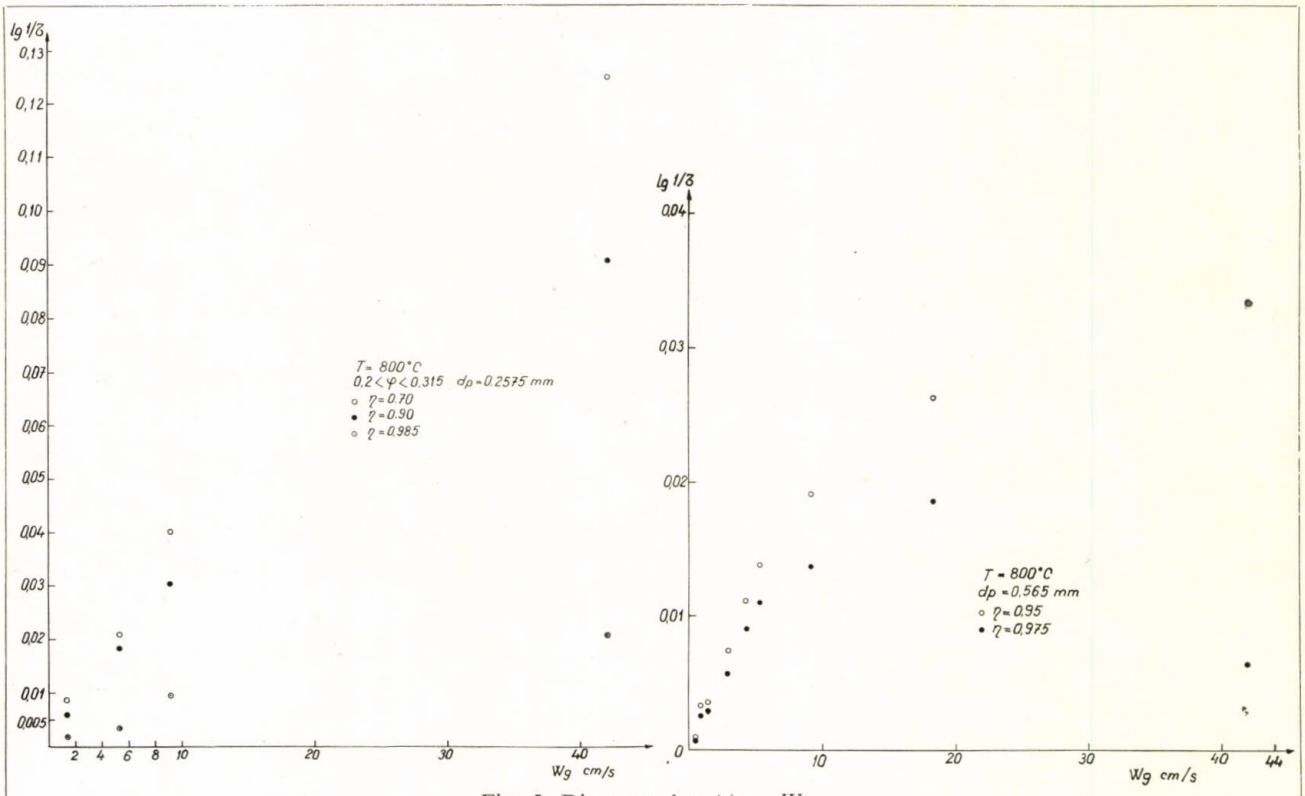


Fig. 5. Diagrama log $1/\tau$ — Wg:
a — pentru granulația dp = 0,2575 mm, T = 800°C; *b* — pentru granulația dp = 0,565 mm, T = 800°C.

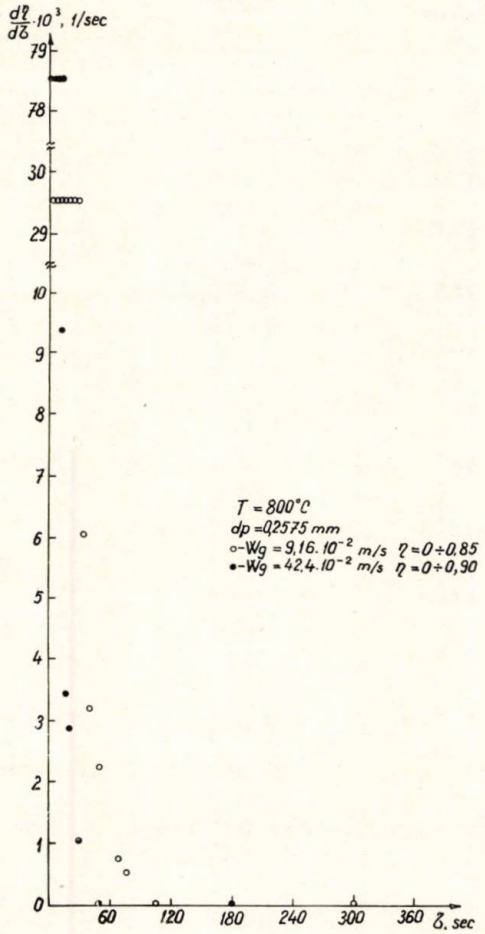


Fig. 6. Dependența $\frac{d\eta_i}{d\tau} - \tau$, pentru granulația dp = = 0,2575 mm:
$Wg = 9{,}16 \cdot 10^{-2}$ m/s; $Wg = 42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s

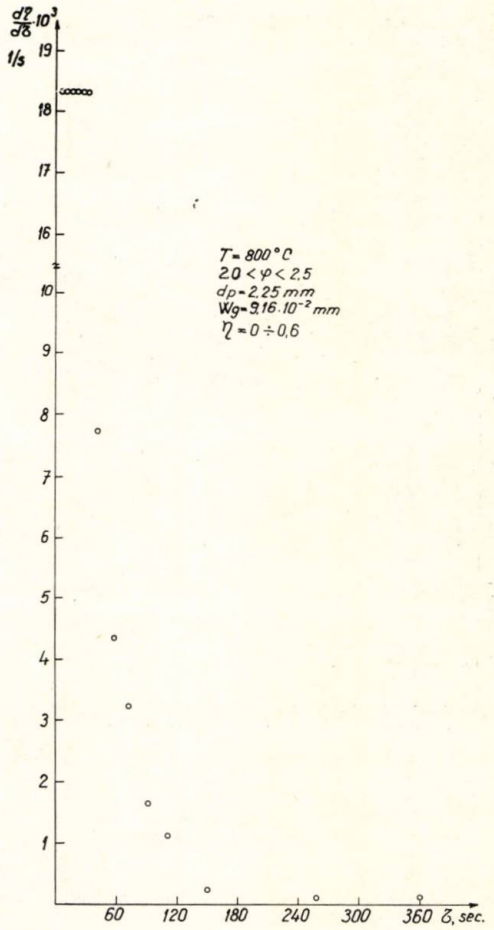


Fig. 8. Dependența $\frac{d\eta_i}{d\tau} - \tau$, pentru granulația dp = = 2,250 mm:
$Wg = 9{,}16 \cdot 10^{-2}$ m/s.

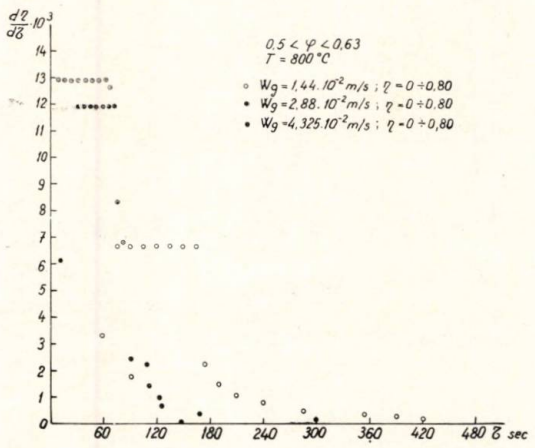


Fig. 7. Dependența $\frac{d\eta_i}{d\tau} - \tau$, pentru granulația dp = = 0,565 mm:
$Wg = 1{,}44 \cdot 10^{-2}$ m/s; $Wg = 2{,}88 \cdot 10^{-2}$ m/s; $Wg = 4{,}325 \cdot 10^{-2}$ m/s.

Deci, cu scăderea mărimii inițiale a granulelor de pirită, intervalul în care viteza procesului este determinată de viteza transferului prin faza gazoasă este mare.

În figurile 9, 10 și 11 sînt trasate diagramele corespunzătoare dependenței specifice metodei diferențiale pentru modelul macrocinetic transferul O_2 prin crusta de oxizi [ec. (5) din tabela 1].

Analiza diagramelor din figurile 9, 10 și 11 indică o bună verificare a modelului diferențial pentru grade de transformare mai mari de 0,6—0,7 sau 0,8—0,9, funcție de condițiile de experimentare. La granulații inițiale mari ale piritei (dp = 2,25 mm), procesul de transfer prin crustă devine determinant la grade de transformare mai mici (0,6—0,7).

Conform ecuației integrate (3) din tabela 1, dependența specifică metodei integrale pentru modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă este $\eta_i = K\tau$, respectiv, în diagrama $\eta_i - \tau$ datele cinetice experimentale trebuie să se plaseze pe drepte.

Analiza curbelor cinetice experimentale $\eta_i - \tau$, prezentate în figurile 2, 3 și 4, arată o bună verificare a modelului integral pentru grade de transformare

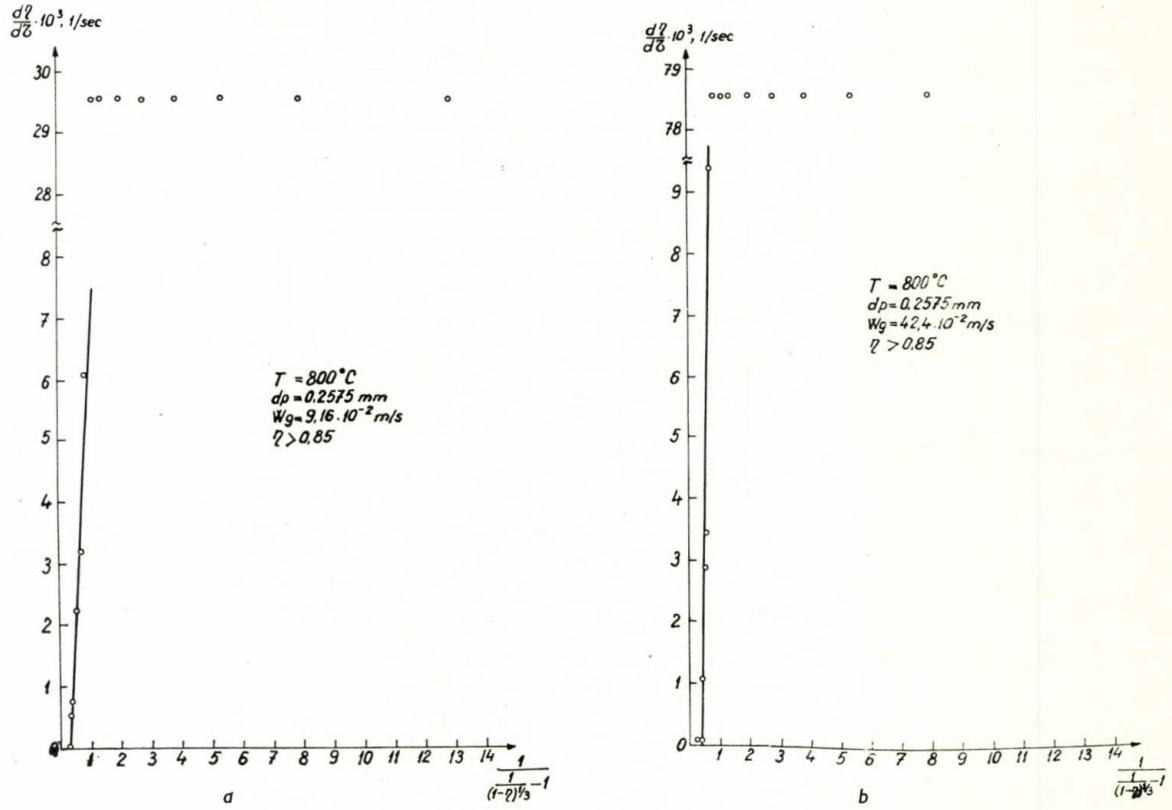


Fig. 9. Dependența $\frac{d\eta}{d\tau} - \frac{1}{\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}} - 1}$, pentru granulația $dp = 0{,}2575$ mm:
$a - Wg = 9{,}16 \cdot 10^{-2}$ m/s; $b - Wg = 42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s.

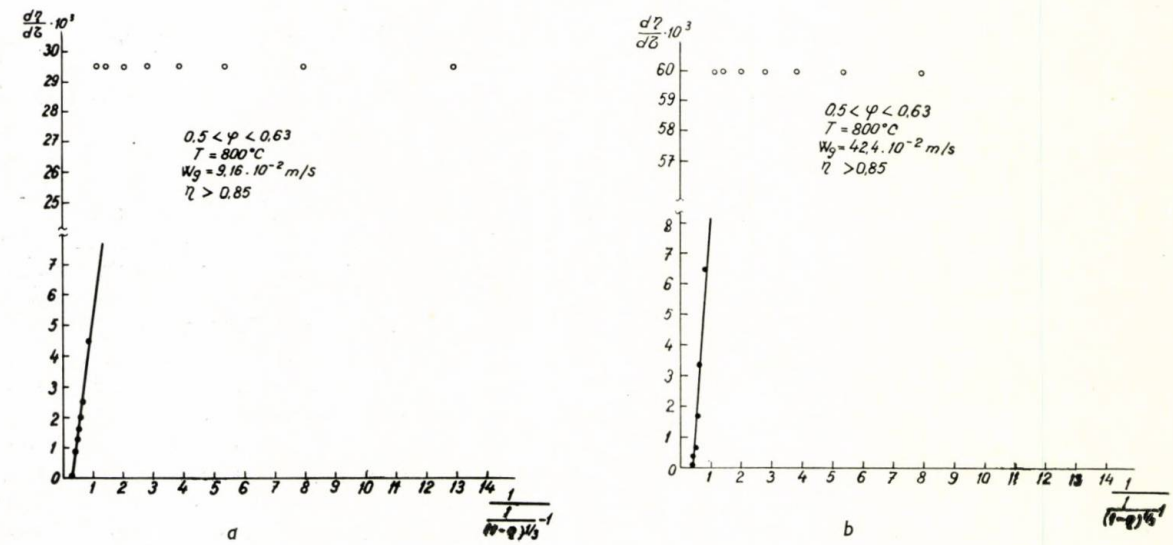
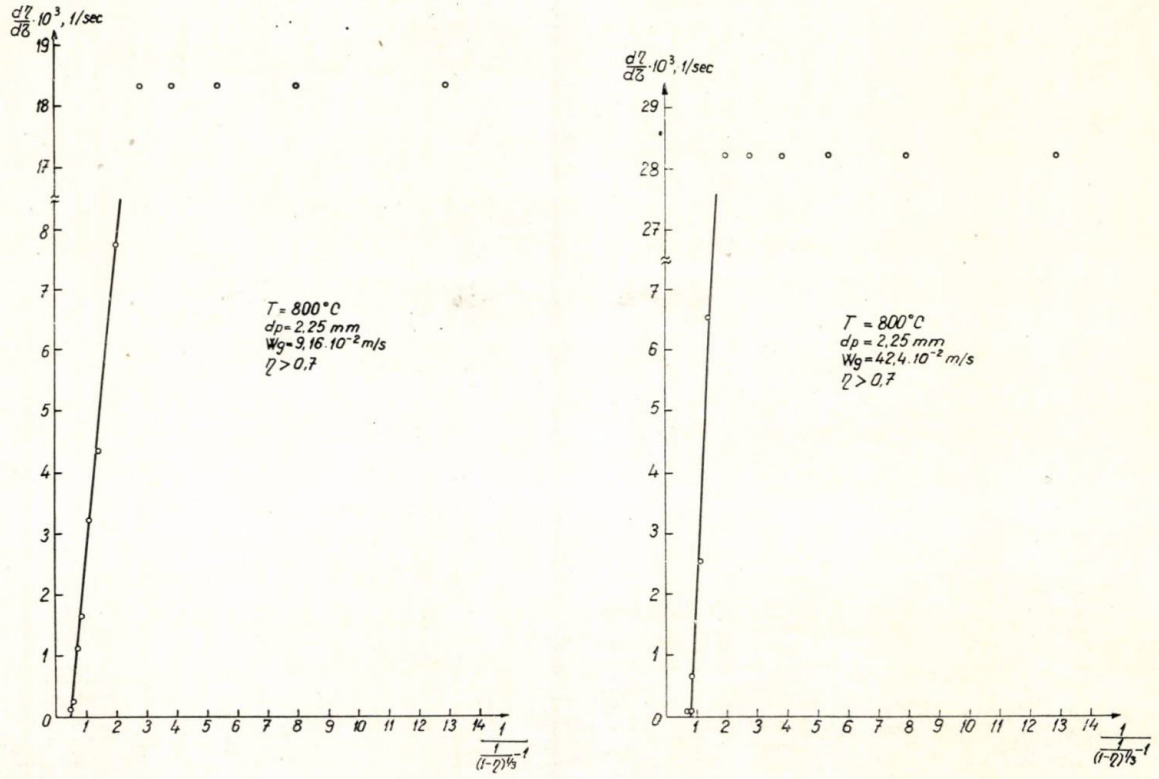


Fig. 10. Dependența $\frac{d\eta}{d\tau} - \frac{1}{\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}} - 1}$, pentru granulația $dp = 0{,}565$ mm:
$a - Wg = 9{,}16 \cdot 10^{-2}$ m/s; $b - Wg = 42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s.

$\eta = 0$ și valori ale lui η ce sînt în funcție de condițiile de experimentare ($\eta = 0{,}6$—$0{,}8$).

În figurile 12 și 13 sînt prezentate diagramele corespunzătoare dependenței specifice metodei integrale pentru modelul macrocinetic transferul O_2 prin crustă, [ec. (7) din tabela 1].

Analiza diagramelor din figurile 12 și 13 arată că modelul macrocinetic transferul O_2 prin crustă este



a b

Fig. 11. Dependența $\frac{d\eta}{d\tau} = f\left(\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}-1}\right)$, pentru granulația $dp = 2{,}250$ mm:
$a - Wg = 9{,}16 \cdot 10^{-2}$ m/s; $b - Wg = 42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s.

verificat prin metoda integrală, la valori ale gradului de transformare $\eta > 0{,}6$—$0{,}7$.

În figurile 14 și 15 sînt prezentate graficele corespunzătoare dependenței specifice metodei integrale pentru modelul macrocinetic combinat transferul $O_2(SO_2)$ prin faza gazoasă — transferul $O_2(SO_2)$ prin crusta de oxizi.

Analiza diagramelor din figurile 14 și 15 arată că modelul macrocinetic combinat transferul $O_2(SO_2)$ prin faza gazoasă — transferul $O_2(SO_2)$ prin crustă nu este verificat. La viteze de circulație a fazei gazoase mari, se observă că pînă la grade de transformare $\eta = 0{,}90$ datele experimentale se plasează pe o dreaptă descrisă de ecuația:

$$\frac{12}{11} \frac{(C^g_{O_2})m}{\rho^*_{FeS_2} R} \tau - \frac{1}{K^g_{tr}} \cdot \eta = 0 \qquad (15)$$

Din (15) rezultă:

$$\eta = \frac{12}{11} \frac{(C^g_{O_2})m \; K^g_{tr}}{\rho^*_{FeS_2} R} \cdot \tau \qquad (16)$$

respectiv, ecuația integrată pentru modelul macrocinetic simplu transferul O_2 prin faza gazoasă. Deci, și în reprezentarea dependenței specifice modelului macrocinetic combinat, rezultă că pînă la grade de transformare de circa 0,90, viteza procesului de prăjire este determinată de transferul O_2 prin faza gazoasă.

În figura 16 este prezentat graficul corespunzător dependenței specifice metodei integrale, pentru modelul macrocinetic combinat proces de transformare — transferul $O_2(SO_2)$ prin crustă.

Analiza diagramei din figura 16 arată că modelul macrocinetic combinat proces de transformare — transferul $O_2(SO_2)$ prin crustă nu este verificat.

În figura 17 este prezentat graficul corespunzător dependenței specifice metodei integrale pentru modelul macrocinetic combinat transferul $O_2(SO_2)$ prin faza gazoasă — proces de transformare.

Analiza diagramei din figura 17 arată că modelul macrocinetic combinat transferul $O_2(SO_2)$ prin faza gazoasă — proces de transformare nu este verificat.

În figurile 16 și 17, plasarea datelor experimentale pînă la $\eta = 0{,}90$ pe o verticală ce trece prin origine (pe ordonată) verifică ipoteza $(-r_{FeS_2}) = \text{constant}$, respectiv modelul macrocinetic simplu transferul $O_2(SO_2)$ prin faza gazoasă.

Cercetările noastre în condițiile „stratului fix monogranular", referitoare la influența vitezei de circulație a fazei gazoase asupra macrocineticii procesului, arată că, în domeniul de viteze cercetat, procesul de prăjire oxidantă a piritelor se desfășoară după două modele macrocinetice: la grade mici de transformare — modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă, iar la grade mari de transformare ($\eta > 0{,}7$; $0{,}8$) — modelul macrocinetic transferul O_2 prin crusta de oxizi. De asemenea, rezultă că viteza de circulație

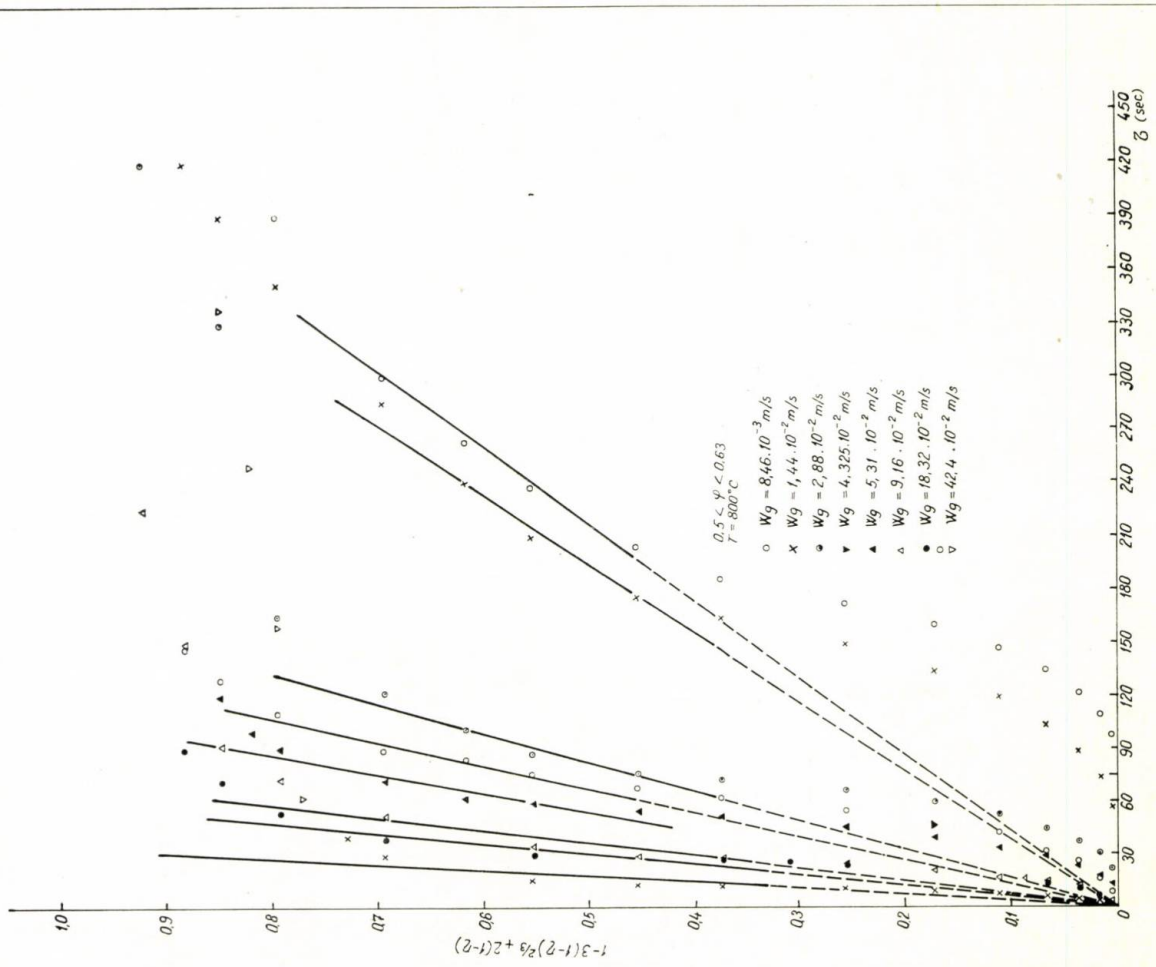


Fig. 13. Dependența $[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)]-\tau$ pentru granulația dp = 0,565 mm, T = 800°C.

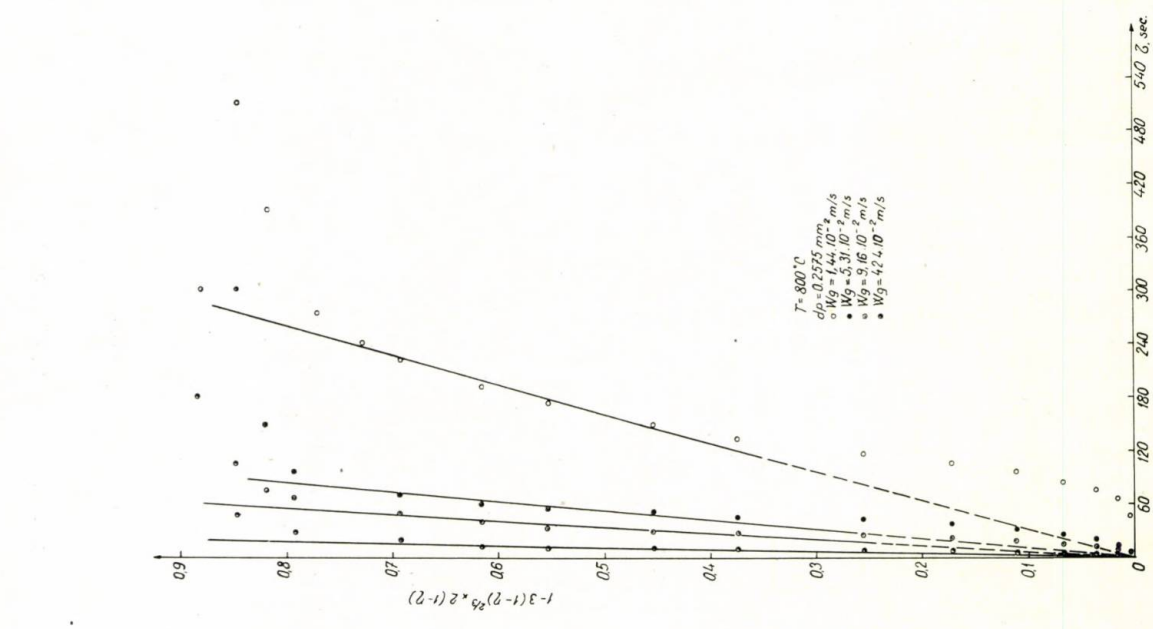


Fig. 12. Dependența $[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)]-\tau$ pentru granulația dp = 0,2575 mm, T = 800°C.

Tabela 1

ECUAȚIILE DIFERENȚIALE ȘI INTEGRALE ALE MODELELOR MATEMATICE

Modelul macrocinetic	Ecuația diferențială a modelului matematic	Ecuația integrală a modelului matematic
1. Transferul $O_2(SO_2)$ prin faza gazoasă:	$\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{12}{11} \frac{K_{tr}^g \left(C_{O_2}^g\right) m}{\overset{*}{\rho}_{FeS_2} R}$ (1)	$\eta = \frac{12}{11} \frac{K_{tr}^g \left(C_{O_2}^g\right)_m \tau}{\overset{*}{\rho}_{FeS_2} R}$ (3)
a) $C_{O_2}^g = (C_{O_2}^g)$ mediu = constant		
b) $C_{O_2}^g \neq$ constant	$\overset{*}{\rho}_{FeS_2} R \frac{d\eta}{\left(C_{O_2}^0 - \frac{11}{4} \frac{n^0 FeS_2}{V_{gaze}} \eta\right)} = \frac{12}{11} K_{tr}^g d\tau$ (2)	$\tau = \frac{\overset{*}{\rho}_{FeS_2} R}{3 K_{tr}^g} \left(\frac{V_{gaze}}{n^0 FeS_2}\right) \ln \frac{C_{O_2}^0 - \frac{11}{4} \frac{n^0_{FeS_2}}{V_{gaze}} \eta}{C_{O_2}^0}$ (4)
2. Transferul $O_2(SO_2)$ prin crusta de oxizi:	$\frac{d\eta}{d\tau} \left[\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}} - 1\right] = \frac{12}{11} \frac{D_{O_2}^* \Delta C_{O_2}}{\overset{*}{\rho}_{FeS_2} R^2}$ (5)	$1 - 3(1-\eta)^{2/3} + 2(1-\eta) = \frac{24}{11} \frac{D_{O_2}^* \Delta C_{O_2}}{\overset{*}{\rho}_{FeS_2} R^2}$ (7)
a) ΔC_{O_2} = constant		
b) $\Delta C_{O_2} \neq$ constant	$\frac{d\eta}{d\tau} \left[1 - \frac{1}{(1-\eta)^{1/3}}\right] = - \frac{3 D_{O_2}^* n^0_{FeS_2}}{\overset{*}{\rho}_{FeS_2} R^2 V_{gaze}} (\eta^e - \eta)$ (6)	$\tau = 1/3 \frac{R^2}{B} \left[\int_0^{\eta} \frac{d\eta}{(1-\eta)^{1/3} (\eta^e - \eta)} \ln \frac{\eta^e - \eta}{\eta}\right.$ (8)
3. Proces de transformare (reacție chimică, adsorbția O_2, desorbția SO_2 formare și creștere de germeni):	$\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{3(-r_{FeS_2})}{\overset{*}{\rho}_{FeS_2} R} (1-\eta)^{2/3}$ (9)	$1 - (1-\eta)^{1/3} = \frac{(-r_{FeS_2})\tau}{\overset{*}{\rho}_{FeS_2} R}$ (12)
a) $(-r_{FeS_2})$ = constant	$\frac{\overset{*}{\rho}_{FeS_2} R}{(1-\eta)^{2/3}} \frac{d\eta}{d\tau} = \frac{12}{11} K_r C_{O_2}^m$ (10)	$\tau = \frac{11}{12} \frac{\overset{*}{\rho}_{FeS_2} R}{K_r} \int_0^{\eta} \frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3} \left(C_{O_2} - \frac{11}{4} \left(\frac{n^0_{FeS_2}}{V_{gaze}} \eta\right) m\right.}$ (13)
b) $(-r_{FeS_2}) \neq$ constant		
c) formare și creștere de germeni	$\frac{d\eta}{(1-\eta) d\tau} = K \tau^m$ (11)	$\eta = 1 - e^{-k\tau^m}$

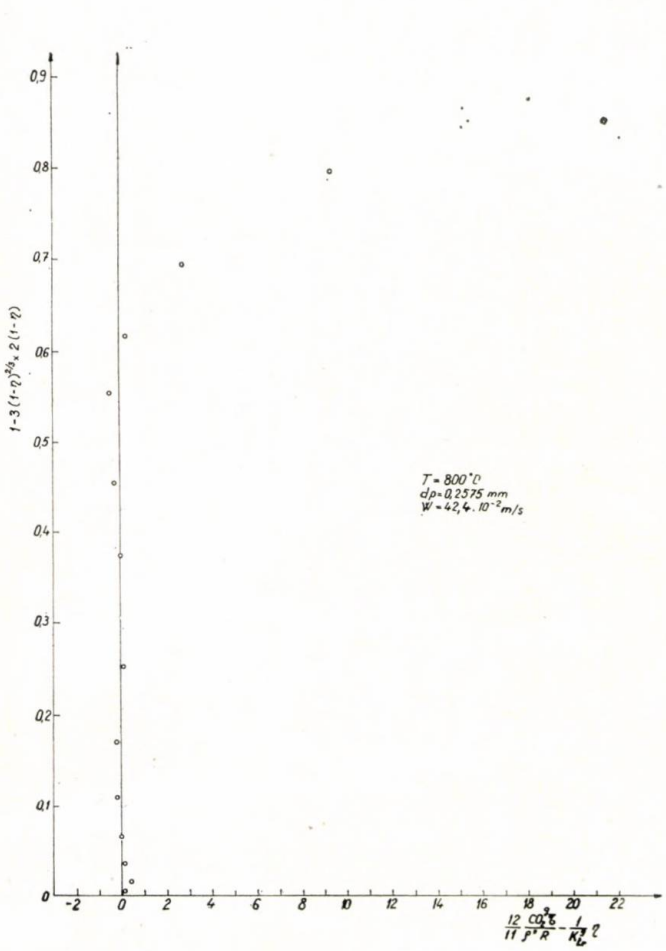


Fig. 14. Dependența $[1-3(1-\eta_i)^{2/3}+2(1-\eta_i)]-$
$-\left\{\frac{12}{11}\frac{(C^g_{O_2})_m}{\rho^*_{FeS_2}\,R}\tau-\frac{1}{K^g_{tr}}\eta_i\right\}$ pentru granulația dp =
= 0,2575 mm, T = 800°C, Wg = 42, 4.10^{-2} m/s.

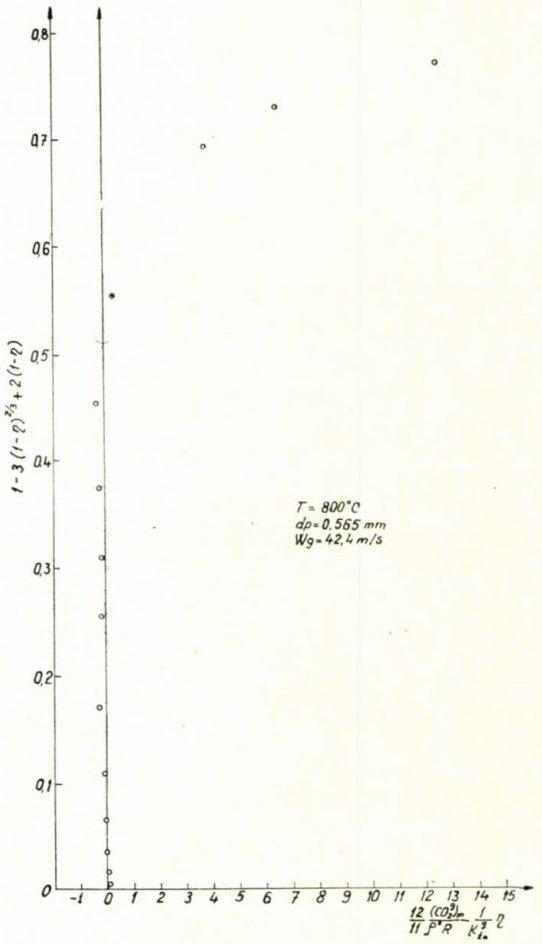


Fig. 15. Dependența $[1-3(1-\eta_i)^{2/3}+2(1-\eta_i)]-$
$-\left\{\frac{12}{11}\frac{(C^g_{O_2})_m}{\rho^*_{FeS_2}\,R}\tau-\frac{1}{K^g_{tr}}\eta_i\right\}$ pentru granulația dp =
= 0,565 mm, T = 800°C, Wg = 42.4·10^{-2} m/s.

Tabela 2

ECUAȚIILE CINETICE ȘI MĂRIMILE CE CARACTERIZEAZĂ MODELUL MACROCINETIC TRANSFERUL O_2 PRIN FAZA GAZOASĂ.
dp = 0,2575 mm, T = 800°C

Wg, m/s	Ecuația cinetică	τ°, s	K^g_{tr}, m/s	Intervalul η_i
1,44.10^{-2}	$\eta_i = 0{,}010\ \tau$	100	1,663.10^{-2}	0,10 ÷ 0,70
5,31.10^{-2}	$\eta_i = 0{,}0163\ \tau$	61,4	2,71 .10^{-2}	0,00 ÷ 0,90
9,16.10^{-2}	$\eta_i = 0{,}0295\ \tau$	33,8	4,91 .10^{-2}	0,00 ÷ 0,85
42,4 .10^{-2}	$\eta_i = 0{,}07855\ \tau$	12,71	13,48 .10^{-2}	0,00 ÷ 0,85

Tabela 3

ECUAȚIILE CINETICE ȘI MĂRIMILE CE CARACTERIZEAZĂ MODELUL MACROCINETIC TRANSFERUL O_2 PRIN FAZA GAZOASĂ,
dp = 0,565 mm, T = 800°C

Wg, m/s	Ecuația cinetică	τ°, s	K^g_{tr}, m/s	Intervalul η_i
4,24.10^{-3}	$\eta_i = 0{,}00277\ \tau$	361	1,008.10^{-2}	0,10 ÷ 0,80
1,44.10^{-2}	$\eta_i = 0{,}006655\ \tau$	150	2,43 .10^{-2}	0,10 ÷ 0,80
2,88.10^{-2}	$\eta_i = 0{,}0119\ \tau$	84	4,34 .10^{-2}	0,10 ÷ 0,85
5,31.10^{-2}	$\eta_i = 0{,}0175\ \tau$	57,2	6,39 .10^{-2}	0,00 ÷ 0,85
9,16.10^{-2}	$\eta_i = 0{,}0295\ \tau$	33,9	10,78 .10^{-2}	0,00 ÷ 0,85
18,32.10^{-2}	$\eta_i = 0{,}3042\ \tau$	32,85	11,13 .10^{-2}	0,00 ÷ 0,85
42,4 .10^{-2}	$\eta_i = 0{,}0596\ \tau$	15,8	21,6 .10^{-2}	0,00 ÷ 0.85

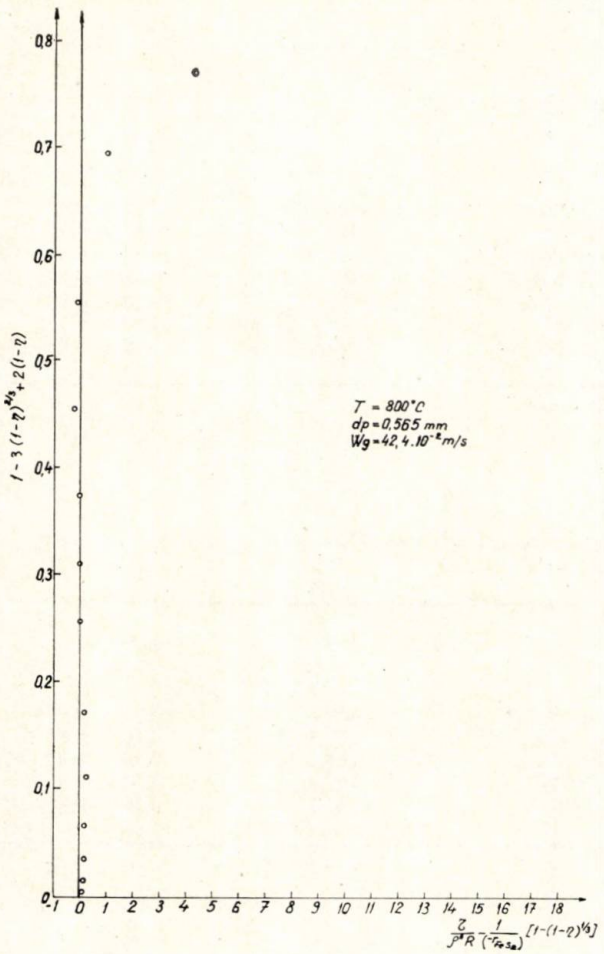


Fig. 16. Dependența $[1 - 3(1 - \eta_i)^{2/3} + 2(1 - \eta_i)] - \left\{ \frac{\tau}{\rho^{*}_{FeS_2} R} - \frac{1}{(-r_{FeS_2})} [1 - (1 - \eta_i)^{1/3}] \right\}$ pentru granulația $dp = 0,565$ mm, $T = 800°C$, $Wg = 42,4 \cdot 10^{-2}$ m/s.

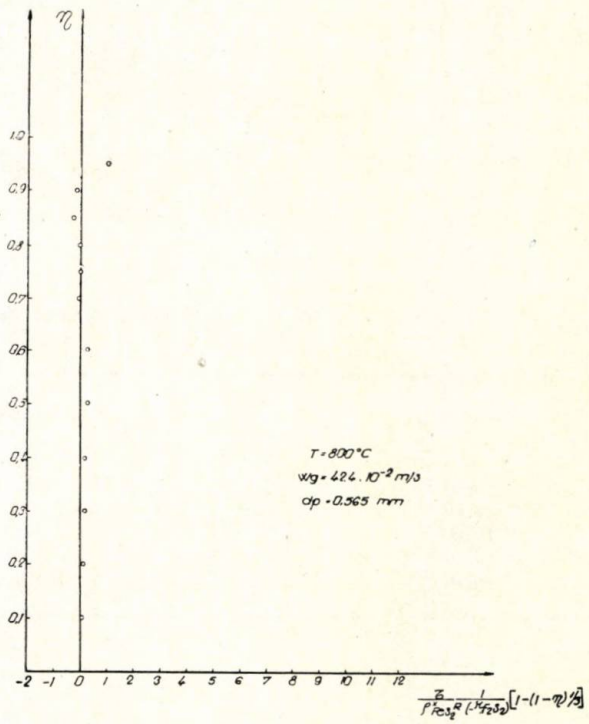


Fig. 17. Dependența $\eta_i - \left\{ \frac{\tau}{\rho^{*}_{FeS_2} R} - \frac{1}{(-r_{FeS_2})} [1 - (1 - \eta_i)^{1/3}] \right\}$ pentru granulația $dp = 0,565$ mm, $T = 800°C$, $Wg = 42,4 \cdot 10^{-2}$ m/s.

Tabela 4

ECUAȚIILE CINETICE ȘI MĂRIMILE CE CARACTERIZEAZĂ MODELUL MACROCINETIC TRANSFERUL O_2 PRIN FAZA GAZOASĂ
$dp = 2,25$ mm, $T = 800°C$.

Wg, m/s	Ecuația cinetică	τ°,s	K^{g}_{tr}, m/s	Intervalul η_i
$1,44.10^{-2}$	$\eta_i = 0,00766\ \tau$	130,5	$11,18.10^{-2}$	0,10 ÷ 0,70
$5,31.10^{-2}$	$\eta_i = 0,01185\ \tau$	84,4	$17,25.10^{-2}$	0,00 ÷ 0,70
$9,16.10^{-2}$	$\eta_i = 0,01832\ \tau$	54,6	$26,68.10^{-2}$	0,00 ÷ 0,60
$18,32.10^{-2}$	$\eta_i = 0,01521\ \tau$	65,6	$22,12.10^{-2}$	0,00 ÷ 0,60
$42,4\ .10^{-2}$	$\eta_i = 0,0282\ \tau$	35,5	$41,0\ .10^{-2}$	0,00 ÷ 0,70

Tabela 5

ECUAȚIILE CINETICE ȘI MĂRIMILE CE CARACTERIZEAZĂ MODELUL MACROCINETIC TRANSFERUL O_2 PRIN CRUSTĂ,
$dp = 0,2575$ mm, $T = 800°C$

Wg, m/s	Ecuația cinetică	τ°, s	Intervalul η_i
$1,44.10^{-2}$	$1 - 3(1 - \eta)^{2/3} + 2(1 - \eta_i) = 0,00311\ \tau$	321	0,85 ÷ 0,97
$5,31.10^{-2}$	$1 - 3(1 - \eta)^{2/3} + 2(1 - \eta_i = 0,00962\ \tau$	104	0,80 ÷ 0,975
$9,16.10^{-2}$	$1 - 3(1 - \eta)^{2/3} + 2(1 - \eta_i) = 0,00149\ \tau$	67,2	0,70 ÷ 0,980
$42,4\ .10^{-2}$	$1 - 3(1 - \eta)^{2/3} + 2(1 - \eta_i) = 0,0476\ \tau$	21	0,60 ÷ 0,985

Tabela 6

ECUAȚIILE CINETICE ȘI MĂRIMILE CE CARACTERIZEAZĂ MODELUL MACROCINETIC TRANSFERUL O_2 PRIN CRUSTĂ, $d_p = 0{,}565$ mm, $T = 800°C$

W_g, m/s	Ecuația cinetică	$\tau°$, s	Intervalul η_i
$4{,}24.10^{-3}$	$1-3\,(1-\eta_i)^{2/3}+2\,(1-\eta_i)=0{,}000769$	1300	0,80 ÷ 0,95
$1{,}44.10^{-2}$	$1-3\,(1-\eta_i)^{2/3}+2\,(1-\eta_i)=0{,}00258$	388	0,85 ÷ 0,95
$2{,}88.10^{-2}$	$1-3\,(1-\eta_i)^{2/3}+2\,(1-\eta_i)=0{,}0060$	166,8	0,85 ÷ 0,95
$5{,}31.10^{-2}$	$1-3\,(1-\eta_i)^{2/3}+2\,(1-\eta_i)=0{,}009025$	111	0,85 ÷ 0,975
$9{,}16.10^{-2}$	$1-3\,(1-\eta_i)^{2/3}+2\,(1-\eta_i)=0{,}01392$	71,3	0,80 ÷ 0,975
$18{,}32.10^{-2}$	$1-3\,(1-\eta_i)^{2/3}+2\,(1-\eta_i)=0{,}017$	58,8	0,80 ÷ 0,975
$42{,}4\ .10^{-2}$	$1-3\,(1-\eta_i)^{2/3}+2\,(1-\eta_i)=0{,}02885$	34,6	0,80 ÷ 0,96

Tabela 7

ECUAȚIILE CINETICE ȘI MĂRIMILE CE CARACTERIZEAZĂ MODELUL MACROCINETIC TRANSFERUL O_2 PRIN CRUSTĂ, $d_p = 2{,}25$ mm, $T = 800°C$

W_g, m/s	Ecuația cinetică	$\tau°$, s	Intervalul η_i
$1{,}44.10^{-2}$	$1-3\,(1-\eta_i)^{2/3}+2\,(1-\eta_i)=0{,}002085$	479	0,85 ÷ 0,925
$5{,}31.10^{-2}$	$1-3\,(1-\eta_i)^{2/3}+2\,(1-\eta_i)=0{,}0045$	222,5	0,70 ÷ 0,95
$9{,}16.10^{-2}$	$1-3\,(1-\eta_i)^{2/3}+2\,(1-\eta_i)=0{,}00604$	165,7	0,70 ÷ 0,95
$18{,}32.10^{-2}$	$1-3\,(1-\eta_i)^{2/3}+2\,(1-\eta_i)=0{,}00525$	190,3	0,70 ÷ 0,925
$42{,}40.10^{-2}$	$1-3\,(1-\eta_i)^{2/3}+2\,(1-\eta_i)=0{,}1025$	97,5	0,70 ÷ 0,90

Tabela 8

VALORILE COEFICIENȚILOR DE TRANSFER AL O_2 PRIN FAZA GAZOASĂ CALCULATE ȘI EXPERIMENTALE, $d_p = 2{,}5^{-}5.10^{-2}$ cm.

Nr. crt.	W_g, cm/s	Re_p	Re_g	K_{tr}^g exp., cm/s	K_{tr}^g calculat, cm/s		
					rel. Ranz-Marshal (17)	rel. Kasaoki (18)	rel. Bradshaw (19)
					O_2	O_2	O_2
1	1,44	0,0274	3,73	1,663	108,0	9,12	123,30
2	5,31	0,101	13,76	2,710	117,5	15,16	139,50
3	9,16	0,1742	23,72	4,91	120,5	18,71	149,60
4	42,40	0,806	109,70	13,48	136,0	34,20	199,20

Tabela 9

VALORILE COEFICIENȚILOR DE TRANSFER AL O_2 PRIN FAZA GAZOASĂ CALCULATE ȘI EXPERIMENTALE, $d_p = 5{,}65.10^{-2}$ cm

Nr. crt.	W_g, cm/s	Re_p	Re_g	K_{tr}^g exp., cm/s	K_{tr}^g calculat, cm/s		
					rel. Ranz-Marshal (17)	rel. Kasaoki (18)	rel. Bradshaw (19)
					O_2	O_2	O_2
1	0,424	0,0264	1,094	1,008	78,80	3,73	32,90
2	0,846	0,0528	2,195	2,95	80,00	4,45	40,20
3	1,44	0,0898	3,73	2,43	81,30	5,60	41,90
4	2,88	0,1796	7,46	4,34	83,50	7,36	45,80
5	4,325	0,270	11,22	4,71	85,40	8,62	48,70
6	5,31	0,321	13,76	6,39	86,20	9,34	51,90
7	9,16	0,572	23,72	10,78	89,60	11,53	56,10
8	18,32	1,144	47,50	11,13	91,40	15,14	64,20
9	42,40	2,64	109,70	21,60	105,40	20,95	83,60

Tabela 10

VALORILE COEFICIENȚILOR DE TRANSFER AL O_2 PRIN FAZA GAZOASĂ CALCULATE ȘI EXPERIMENTALE, $dp = 2{,}25.10^{-1}$ cm

Nr. crt.	W_g, cm/s	Re_p	Re_g	K^g_{tr} exp., cm/s	K^g_{tr} calculat, cm/s		
					rel. Ranz-Marshal (17)	rel. Kasaoki (18)	rel. Bradshaw (19)
					O_2	O_2	O_2
1	1,44	0,2395	3,73	11,18	14,06	2,3	18,22
2	5,31	0,884	13,76	17,25	15,69	3,88	23,58
3	9,16	1,523	23,72	26,68	16,78	4,78	26,50
4	18,32	3,045	47,5	22,12	18,61	6,27	32,80
5	42,4	7,05	109,7	41,00	19,39	8,7	43,60

a fazei gazoase influențează puternic viteza procesului, în special la grade mici de transformare (η = = 0,0—0,85), adică în condițiile cînd viteza procesului este determinată de viteza procesului de transfer al O_2 prin faza gazoasă.

Folosind ecuațiile diferențiale și integrate ale celor două modele macrocinetice și diagramele din figurile 2, 4 și 6—13 s-au calculat mărimile: coeficientul de transfer al O_2 prin faza gazoasă (K^g_{tr}) timpul de consum al granulei (τ°), precum și ecuațiile cinetice ale procesului pentru cele două modele macrocinetice, prezentate în tabelele 2—7.

În tabele se precizează și intervalul η pentru care ecuațiile cinetice sînt valabile.

Pentru calculul coeficienților de transfer de masă între particulele solide și fluid în strat fix au fost propuse multe relații de calcul [11, 17, 21], dintre care se redau:

— relația lui R a n z și M a r s h a l l [19, 20]:

$$\frac{K^g_{tr}\,dp}{D} = 2{,}0 + 0{,}60\left(\frac{(dp\ G)}{\mu}\right)^{1/2}\left(\frac{\mu}{\rho_g D}\right)^{1/3} \qquad (17)$$

— relația lui K a s a o k i [17]:

$$Sh = 0{,}70\ Re^{0{,}39}\ Sc^{1/2},\ \text{pentru}\ 1 < Re < 100 \qquad (18)$$

— relația lui B r a d s h a w [17, 21]:

$$I_d = \frac{2{,}0}{Re\ Sc^{1/3}} - \frac{1{,}97}{Re^{1/2}},\ \text{pentru}\ 400 < Re < 10\,000 \qquad (19)$$

Folosind aceste relații, au fost calculați coeficienții de transfer al oxigenului prin faza gazoasă, pentru diverse condiții de experimentare în „strat fix monogranular". Valorile calculate sînt prezentate în tabelele 8, 9 și 10. În aceste tabele sînt date și valorile experimentale ale coeficienților de transfer al oxigenului, determinate prin prelucrarea datelor cinetice în condițiile cînd procesul de prăjire se desfășoară după modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă (η = 0,0—0,80).

Pentru determinarea valorilor experimentale ale coeficienților de transfer al O_2, s-au folosit valorile experimentale ale constantei K din ecuațiile cinetice ale procesului, prezentate în tabelele 2, 3 și 4, și expresia lui K:

$$K = \frac{K^g_{tr}\left(C^g_{O_2}\right)_m}{\rho^x_{FeS_2} R} \qquad (20)$$

Din (20) rezultă:

$$K^g_{tr} = \frac{K \cdot \rho^x_{FeS_2} R}{\left(C^g_{O_2}\right)_m} \qquad (21)$$

relație de calcul pentru coeficienții de transfer al O_2 folosind datele cinetice. Valorile coeficienților de transfer al O_2 prin faza gazoasă calculate folosind relațiile (17), (18) și (19) și valorile calculate folosind datele cinetice și ecuația (21) sînt prezentate în tabelele 8, 9 și 10.

Din datele prezentate în aceste tabele rezultă următoarele:

— între valorile calculate ale coeficienților de transfer al O_2, folosind cele trei relații criteriale apar diferențe mari;

— la granulații mici, dp = 0,2575 mm, valorile experimentale ale coeficienților de transfer al O_2 prin faza gazoasă concordă în mică măsură cu valorile calculate. Valorile determinate experimental sînt mai mici decît cele calculate; ele se apropie de valorile calculate cu relația lui K a s a o k i [17];

— la granulații medii, dp = 0,565 mm, valorile experimentale ale coeficienților de transfer al O_2 prin faza gazoasă concordă foarte bine cu valorile calculate cu relația lui K a s a o k i [17], în special la $Re_p > 0{,}5$;

— la granulații mari, dp = 2,25 mm, valorile coeficienților de transfer al O_2 prin faza gazoasă, determinate experimental, concordă bine cu valorile calculate folosind relațiile lui R a n z și M a r s h a l l și B r a d s h a w [19, 20, 21];

— indiferent de granulație și relația de calcul folosită, concordanța, ca ordin de mărime, a valorilor coeficienților de transfer, calculate și experimentale, este asigurată;

— pentru a verifica faptul că valorile experimentale și cele calculate ale coeficienților de transfer al O_2 sînt valabile numai pentru condițiile cînd procesul de prăjire se desfășoară după modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă, se dă valoarea experimentală a acestui coeficient, obținut după metodica arătată din datele cinetice, însă în condiții cînd procesul se desfășoară după modelul macrocinetic-transferul O_2 prin crustă (un exemplu: pentru dp = = 0,565 mm, $Wg = 42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s, T = 800°C, $\eta > 0{,}85$, $-K^g_{tr}$ = 0,394 cm/s). Se observă că această valoare diferă de valorile calculate și ca ordin de mărime.

Concordanța valorilor coeficienților de transfer al O_2 prin faza gazoasă, calculate cu relațiile criteriale indicate, cu valorile determinate experimental din datele cinetice, numai pentru condițiile cînd procesul se desfășoară după modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă, verifică, și prin această metodă, mecanismul procesului de prăjire, stabilit de autori.

3. Concluzii

1. În lucrare se prezintă cercetările întreprinse în vederea stabilirii mecanismelor macrocinetice și a modelelor matematice ale procesului de prăjire oxidantă a piritelor în strat fix.

2. Modelarea macrocinetică și matematică a procesului de prăjire oxidantă a piritelor s-a făcut folosind modelul granulei cu miez nereacționat. S-au stabilit astfel ecuațiile diferențiale și integrale ale modelelor matematice.

3. S-a cercetat influența vitezei de circulație a fazei gazoase asupra vitezei globale a procesului. Rezultatele experimentale au fost interpretate prin studiul influenței vitezei de circulație a fazei gazoase asupra vitezei procesului și prin metodele diferențială și integrală.

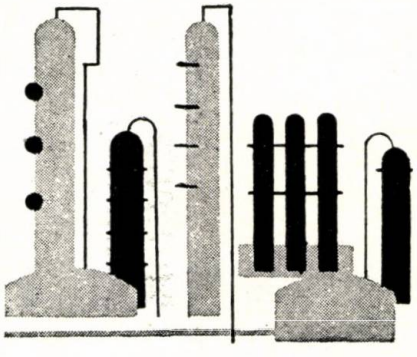
4. Interpretarea rezultatelor experimentale obținute în condițiile „stratului fix monogranular" prin cele două metode indicate duce la concluzia că procesul de prăjire oxidantă a piritelor se desfășoară, în domeniul de viteză cercetat, după două modele macrocinetice: la grade mici de transformare ($\eta = 0{,}00 \div 0{,}85$) — modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă; la grade mari de transformare ($\eta > 0{,}7$; 0,8) — modelul macrocinetic transferul O_2 prin crusta de oxizi.

5. Folosind ecuațiile diferențiale și integrate ale celor două modele macrocinetice posibile și reprezentările grafice specifice, s-au stabilit ecuațiile cinetice ale procesului și mărimile ce intervin în ecuațiile modelelor matematice: coeficientul de transfer al O_2 prin faza gazoasă (K_{tr}^{g}), timpul de consum al granulei (τ^0).

6. Valorile coeficienților de transfer al O_2 prin faza gazoasă determinate folosind datele cinetice au fost comparate cu valorile obținute prin calcul, folosind relații criteriale. Concordanța valorilor coeficienților de transfer al O_2 prin faza gazoasă determinate din datele cinetice și calculate, numai pentru condițiile cînd procesul se desfășoară după modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă, verifică și prin această metodă mecanismul procesului stabilit de autori.

Bibliografie

1. Massimilla, L. și Johnstone, A. R. Chem. Eng. Sci., **16**, 1961, p. 105.
2. Basov, V. A., Him. Prom., nr. 11, 1961, p. 763
3. Nosovschi, I. E., Him. Prom. nr. 6, 1968, p. 462
4. Nosovschi, I. E., Him. Prom., nr. 3, 1971, p. 220
5. Frank-Kameneţki, A. A., Difuzia i teploperedacia v himiceskoi kinetike Izd. „Nauka", Moskva, 1967, p. 62.
6. Calistru, C. și Leonte, C. C. Ind. Chim. Belge, Compte Rendu du XXXV[e] Congres International de Chimie Industrielle. Nr. special T. **32**, 1967, p. 756.
7. Calistru, C. și Grigoriu, I. Materialele celui de-al XXXIX-lea Congres Internațional de chimie industrială, București, **3**, 1970, p. 10.
8. Grigoriu, I. și Calistru, C., Metalurgia, nr. 8, 1974, p. 532
9. Yagi, S. și Kunii, D., „Fifth International Symposium on Combustion", Reinhold, New-York, 1955, p. 231
10. Levenspiel, O., Tehnica reacțiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică, București, 1967, p. 333
11. Kunii, D. și Levenspiel, O., Fluidization Engineering, John Wiley and Sons, Inc. New-York-London-Sydney-Toronto, 1969, p. 480.
12. Grigoriu, I. și Calistru, C., Buletinul Inst. politehnic din Iași, XIX, fasc. 3—4, 1973, p. 69.
13. Kowalska, E. Przemysl Chemiczny, **X** nr. 9, 1954, p. 474.
14. Wada, T. și colab. Bull. of the Chem. Soc. of Japan, **29**, 1956, p. 1.
15. Maleţ, A. M. Ind. chimică. nr. 1, 1959, p. 63.
16. Yagi, S. și Kunii, D., Chem. Eng. Sci., **16**, 1961, p. 380.
17. Karabelas, A. J., Chem. Eng. Sci., **26**, nr. 10, 1971, p. 2 581.
18. Petrovic, L. J. și Thodos, G. Ind. Eng. Chem. Fund., **7**, nr. 3, 1968, p. 274
19. Gokarn, A. N. și Doraiswami, L. K., Chem. Eng. Sci. **26** nr. 10, 1971, p. 1521
20. Ranz, W. E. și Marshal, W. R., Chem. Eng. Progr., **48**, 1952, p. 141.
21. Bradshaw, R. D. și Benett, C. O., A.I.Ch. E. Jl., **7**, 1961, p. 148.
22. Calistru, C. și Grigoriu, I. Metalurgia, nr. 7, 1974., p. 489



RODICA VÎLCU
BENONE COMAN

Capacitatea calorică a ciclohexanonei și 4-metilcilohexanonei în fază de vapori

Cunoașterea precisă a valorilor capacităților calorice ale unor substanțe organice în fază de vapori prezintă importanță tehnică.

Cu această lucrare se continuă seria măsurătorilor de capacități calorice a substanțelor organice în fază de vapori puri. Domeniul de lucru ales se încadrează între punctele normale de fierbere a lichidelor și circa 500° K. Capacitatea calorică a ciclohexanonei și 4-metilciclohexanonei a fost măsurată la presiune normală, folosindu-se o instalație calorimetrică, descrisă într-o lucrare anterioară [1].

Prin compararea valorilor experimentale ale capacităților calorice obținute cu valorile calculate prin metodele termodinamicei statistice, se poate pune în evidență dependența capacităților calorice de temperatură și abaterea acestora de la idealitate.

Partea experimentală

Înainte de a se trece la determinarea experimentală, probele de ciclohexanonă și 4-metilciclohexanonă au fost analizate cromatografic, găsindu-se o puritate de 99,94%.

După spălarea și vidarea instalației, proba se injectează în preîncălzitor, a cărui temperatură este sub punctul de fierbere, și după circa 5—10 min, substanța trece în generatorul de vapori.

Se așteaptă circa 10—15 min, pînă cînd proba s-a vaporizat total, după care vaporii sînt trecuți prin celula calorimetrică.

La intervale de timp riguros cronometrate (de exemplu din 3 în 3 min.), se cuplează încălzitorul R_2 și se citesc valorile lui ΔT, U, I și masa lichidului rezultată prin condensare, din care se poate calcula debitul de vapori.

Diferența de temperatură, ΔT, a vaporilor la intrarea și ieșirea din calorimetru a fost măsurată cu o precizie de $\pm 0{,}001$°K.

Capacitatea calorică la presiune constantă a fost calculată prin aplicarea cunoscutei ecuații:

$$C_p = Q/\Delta T - K \qquad (1)$$

în care K reprezintă constanta calorimetrului, determinată experimental.

Presiunea de vapori de la intrarea calorimetrului a fost măsurată cu un manometru cu traductor capacitiv.

Schema de principiu a dispozitivului este redată în figura 1a.

Manometrul se compune dintr-un traductor capacitiv *(S)* (fig. 1,b), confecționat dintr-un tub de sticlă, prevăzut la partea inferioară cu o membrană sub formă de burduf (M_1), iar la partea superioară cu

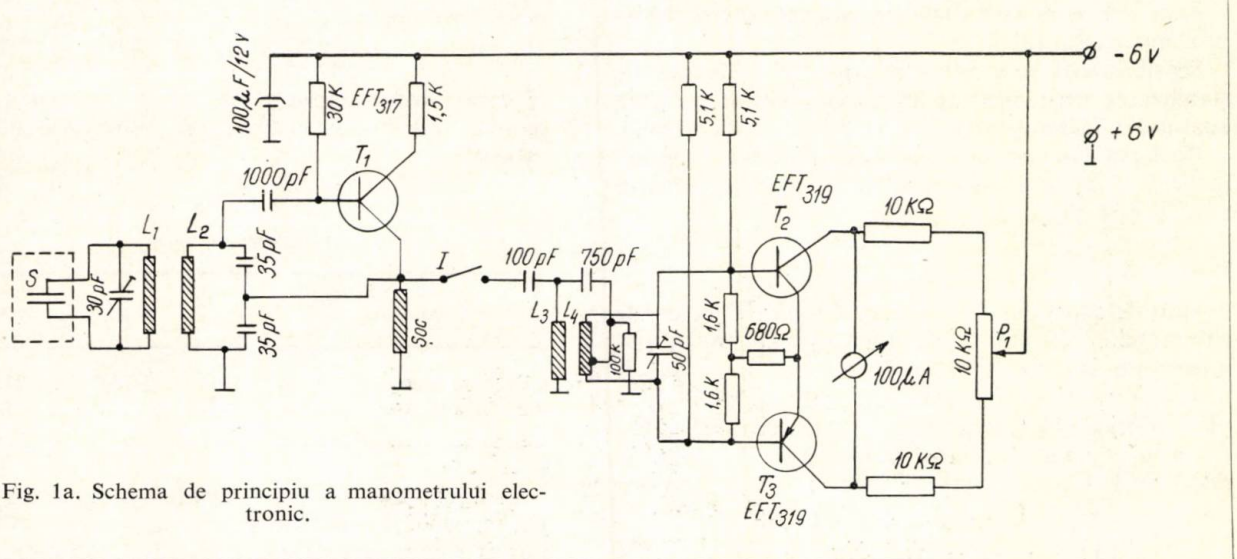


Fig. 1a. Schema de principiu a manometrului electronic.

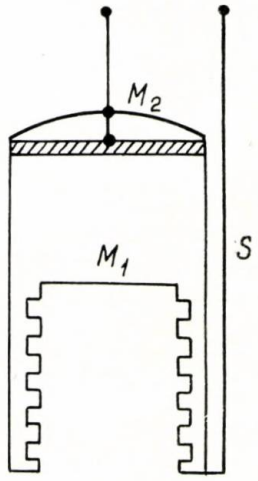


Fig. 1b. Schema de principiu a traductorului capacitiv.

o rondea metalică (M_2), sudată în sticlă. Cele două elemente (M_1 M_2) constituie armăturile traductorului, care se comportă ca un condensator.

Traductorul capacitiv se găseşte legat la circuitul oscilant (L_1C_1), cuplat inductiv cu circuitul oscilatorului (L_2C_2), acordat pe frecvenţa de 5 MHz, echipat cu tranzistorul T_1.

Cel de-al doilea etaj îl constituie discriminatorul de fază, echipat cu tranzistorii T_2 şi T_3, care au conectat în circuitele de colector un microampermetru etalonat în torri, pe mai multe scale, în funcţie de precizia măsurătorii.

Variaţiile capacităţii traductorului, ca urmare a variaţiilor de presiune, au ca efect modificarea frecvenţei oscilatorului în jurul valorii de 5 MHz.

Aceste oscilaţii sînt discriminate de tranzistorii T_2 şi T_3, care lucrează într-un montaj diferenţial.

Instrumentul de măsură conectat între colectorii tranzistorilor T_2 şi T_3 va măsura variaţia capacităţii traductorului, care va fi proporţională cu variaţia presiunii.

Pentru echilibrarea punţii electronice — reglarea de zero — se foloseşte potenţiometrul P_1.

Reglarea se va face după întreruperea oscilatorului prin întrerupătorul I.

Sensibilitatea şi stabilitatea aparatului depind de stabilizarea tensiunilor de alimentare, citirea pe scala aparatului făcîndu-se cu o precizie de ± 0,01 torri.

Reglarea temperaturii lichidului din termostat s-a realizat cu ajutorul termoregulatorului descris într-o altă lucrare [2].

Rezultate

Valorile experimentale ale capacităţilor calorice ale substanţelor menţionate, la diferite temperaturi, sînt prezentate în tabelele 1 şi 2.

Aceste valori au fost comparate cu datele capacităţilor calorice obţinute prin prelucrarea ecuaţiei statistice a lui B e n n e w i t z şi R o s s n e r [3], îmbunătăţită de D o b r a t z [4], de forma:

$$C_p^0 = 4R + aR/2 + \Sigma q_i C\nu_i + (3n - 6 - a - \Sigma q_i)\,\Sigma q_i C\delta_i / \Sigma q_i \qquad (2)$$

Tabela 1

CAPACITATEA CALORICĂ A CICLOHEXANONEI

T, °K	C_p experimental J. mol^{-1} grad^{-1}	C_p^0 calculat, J. mol^{-1} grad^{-1}	Diferenţa, %
430	176,01 ± 1,2	174,48	0,8
440	180,75 ± 1,2	177,83	1,6
450	184,25 ± 1,6	181,12	1,7
460	187,45 ± 1,6	184,42	1,6
470	190,25 ± 1,8	187,55	1,4
480	193,15 ± 2,0	190,75	1,2
490	196,00 ± 2,5	193,87	1
500	198,20 ± 2,9	196,84	0,6

Tabela 2

CAPACITATEA CALORICĂ A 4-METILCICLOHEXANONEI

T, °K	C_p experimental J. mol^{-1} grad^{-1}	C_p^0 calculat, J. mol^{-1} grad^{-1}	Diferenţa, %
445	206,20 ± 0,8	205,10	0,5
450	211,30 ± 1,2	207,48	1,8
460	215,70 ± 1,6	211,35	2
470	218,81 ± 1,6	215,17	1,6
480	221,75 ± 1,8	218,94	1,2
590	224,80 ± 2,0	222,65	0,9
500	227,75 ± 2,5	226,41	0,6

în care:

n reprezintă numărul atomilor din moleculă;

q_i — numărul legăturilor de valenţă de tipul „i”;

$C\nu_i$ şi $C\delta_i$ — funcţiile Einstein caracteristice frecvenţelor ν_i şi δ_i;

a — numărul de legături ce permit rotaţia liberă $C—C$ şi $C—O$.

Frecvenţele ν au fost evaluate din date Raman, iar frecvenţele δ au fost determinate empiric din datele experimentale obţinute anterior [3].

Datele structurale ν_i şi δ_i, necesare calculelor statistice, au fost extrase din bibliografia disponibilă [5].

Se observă că ecuaţia (1), duce la obţinerea unor ecuaţii de forma:

$$C_p = a + bT + cT^2 \qquad (3)$$

în care valorile constantelor a, b şi c calculate prin metoda celor mai mici pătrate, sînt prezentate în tabela 3.

Tabela 3

VALORILE CONSTANTELOR a, b şi c

Substanţa	a	b. 10^{-3}	c. 10^{-6}
Ciclohexanonă	—13,242	536,002	—231,258
4-Metilciclohexanonă	—21,765	628,938	—265,550

În figura 2 şi 3 sînt reprezentate diagramele variaţiei capacităţii calorice cu temperatura, redînd o imagine clară a comportării fiecărei substanţe.

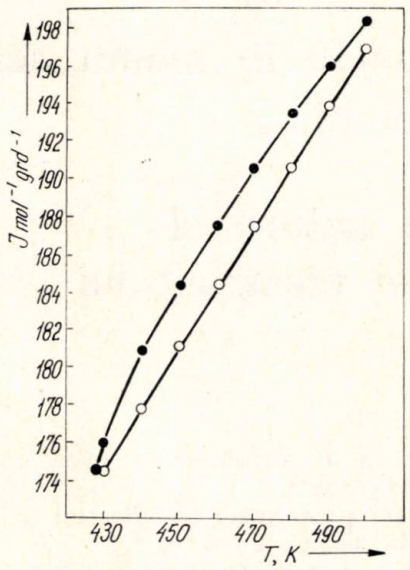


Fig. 2. Diagrama variației C_p a ciclohexanonei cu T.

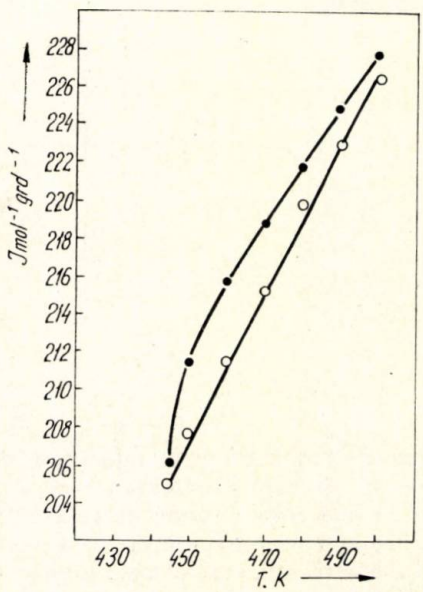


Fig. 3. Diagrama variației C_p a 4-metilciclohexanonei cu T.

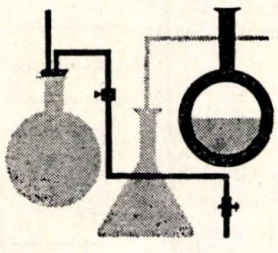
Se observă că, la temperatura de 450° K, diagrama variației, capacității calorice a ciclohexanonei cu temperatura prezintă abaterea maximă, abaterea medie între valoarea experimentală și cea calculată fiind de 1,6%.

În cazul 4-metilciclohexanonei, diagrama prezintă abatera maximă la temperatura de 460°K, abaterea medie între calcul și experiență fiind de 2%. Eroarea medie calculată pentru datele experimentale pe intervalul 430—500°K nu depășește valoarea de $\pm$ 2,9 J. mol^{-1} $grad^{-1}$.

Din tabelele 1 și 2 se observă o bună concordanță între rezultatele experimentale și cele calculate, relevîndu-se totodată pentru substanțele respective abateri de la idealitate.

Bibliografie

1. Vilcu, R. și Coman, B. Rev. Roumaine de Chimie **18**, nr. 8, 1973 p. 1301.
2. Vilcu, R. și Coman, B. Rev. Roumaine de Chimie **25**, 1974, p. 1
3. Bennewitz, K., și Rossner, W. J. physik. Chem. 39 B, 1938,p 126.
4. Dobratz, C. J. Ind. Eng. Chem. 33, 1941, p. 759.
5. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, II, 1936 p.1252



MARIA CONSTANTINESCU
ION A. ATANASIU

Dizolvarea oțelului inoxidabil 18/10 în mediu acid în curent ondulat

I. Influența naturii și concentrației electrolitului

Utilizarea curentului alternativ într-o serie de reacții electrochimice ușurează desfășurarea proceselor de electrod. Cea mai eficace formă de curent alternativ pentru influențarea proceselor de electrod este curentul sinusoidal asimetric sau, cum se mai numește, curentul ondulat. El se obține prin suprapunerea unui curent alternativ sinusoidal peste curentul continuu, care conduce electroliza.

Sub acțiunea curentului ondulat, pasivitatea metalelor dispare total sau parțial [1], fapt care se explică prin dispariția totală sau parțială a filmului pasivant prin acțiunea depolarizantă a impulsului catodic al curentului ondulat, urmată de trecerea metalului în soluție [1, 2, 3].

Activarea metalelor pasivizabile, ca urmare a utilizării unui curent ondulat, este în funcție de o serie de factori, și anume:

1. Natura și concentrația electrolitului, care sînt în legătură cu natura metalului.
2. Raportul intensității curentului alternativ și a curentului continuu (I_a/I_c).
3. Frecvența curentului alternativ. Activarea este cu atît mai puternică, cu cît frecvența este mai joasă.
4. Natura suprafeței anodului. Același metal poate prezenta diferite grade de depasivizare.

Atacul anozilor favorizat de acțiunea depasivizantă a curentului alternativ suprapus ridică o problemă majoră la electroliza în curent ondulat, și anume găsirea unui anod cît mai rezistent în condițiile de lucru alese.

Oțelurile inoxidabile constituie o clasă de aliaje cu numeroase aplicații în tehnică. Utilizarea lor ca materiale pentru confecționarea diverselor utilaje se bazează pe faptul că ele se pasivizează ușor în contact cu mediile oxidante.

Primul stadiu al procesului de dizolvare îl constituie interacțiunea chimică de adsorbție între atomii superficiali ai metalului și unul dintre componenții soluției. Ca urmare a acestui proces, se formează un complex, care la atingerea unui anumit potențial trece în soluție. Produsele de dizolvare conțin mult Fe^{2+}, împreună cu Ni^{2+} și Cr^{3+} [4].

Oțelul inoxidabil prezintă o tendință puternică de pasivizare, care este dependentă de pH-ul mediului și de tipul de anioni prezenți în soluție.

Comportarea electrochimică a oțelului inoxidabil 18/10 în curent ondulat în mediu acid a fost cercetată prin studii de polarizare anodică în regim galvanostatic, determinări osciloscopice și studii prin metoda pierderii în greutate.

Aparatura și procedeul experimental au fost descrise într-o lucrare anterioară [5].

Anodul a fost confecționat din oțel inoxidabil 18/10 (0,04% C, 0,33% Si; 18% Cr; 10% Ni). Banda originală de oțel inoxidabil a fost omogenizată prin încălzirea la 1050°C, timp de o oră, și răcire în apă. Înainte de introducere în soluția de studiat, probele au fost șlefuite cu hîrtie de șmirghel 3/0, degresate prin frecare cu carbonat de sodiu și imersare în tetraclorură de C, la 50°C. Au urmat o spălare atentă cu apă distilată și o decapare în soluție acidă (15 cm³ HNO_3 și 2 cm³ HF), la temperatura de 60°C, timp de 5 min. După spălări repetate într-un jet de apă bidistilată, electrozii au fost introduși în celula de polarizare.

Date experimentale

Influența naturii și concentrației electrolitului

Cercetările au fost efectuate în soluții dezaerate de H_2SO_4, H_3PO_4 și HCl pentru patru concentrații de fiecare acid, și anume: 0,1 M; 0,5 M; 1 M și 2 M.

În figurile 1, 2 și 3, sînt redate curbele densitate de curent—potențial anodic pentru oțel inoxidabil 18/10, în funcție de concentrație în curent continuu și în curent ondulat, la $I_a/I_c = 2$.

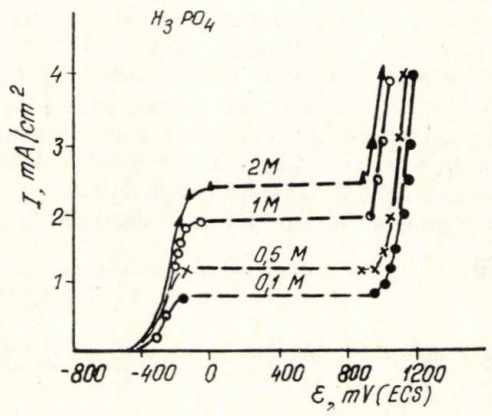
Se observă că, o dată cu creșterea concentrației, se intensifică procesul de dizolvare și crește valoarea curentului critic de pasivizare, atît în curent continuu, cît și în curent ondulat.

Astfel, în soluție 0,1 M H_2SO_4 în curent ondulat, la $I_a/I_c = 2$, valoarea densității curentului critic de pasivizare este de 4,0 mA/cm², iar pentru o soluție 2 M H_2SO_4 este de 6,0 mA/cm² (tabela 1).

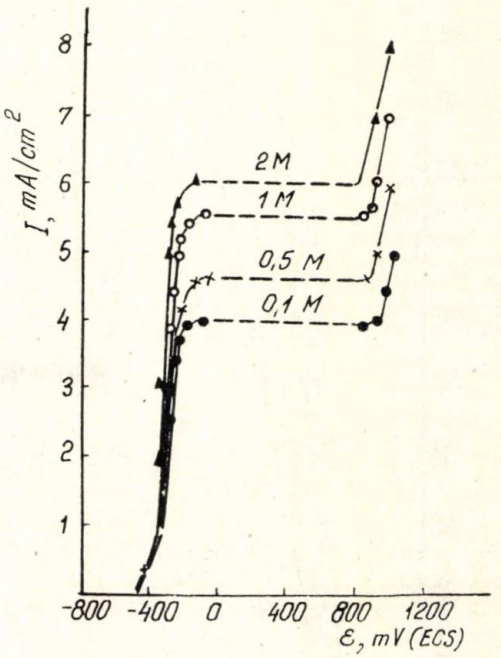
Tabela 1

DENSITATEA CURENTULUI CRITIC DE PASIVIZARE (mA/cm²) A OȚELULUI INOXIDABIL 18/10 ÎN MEDIU ACID, LA DIFERITE CONCENTRAȚII

Concentrație	Curent continuu		Curent ondulat $I_a/I_c = 2$	
	H_2SO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	H_3PO_4
0,1 M	0,8	0,5	4,0	2,5
0,5 M	1,2	0,8	4,6	2,7
1,0 M	1,9	1,0	5,5	3,0
2,0 M	2,4	1,2	6,0	3,3

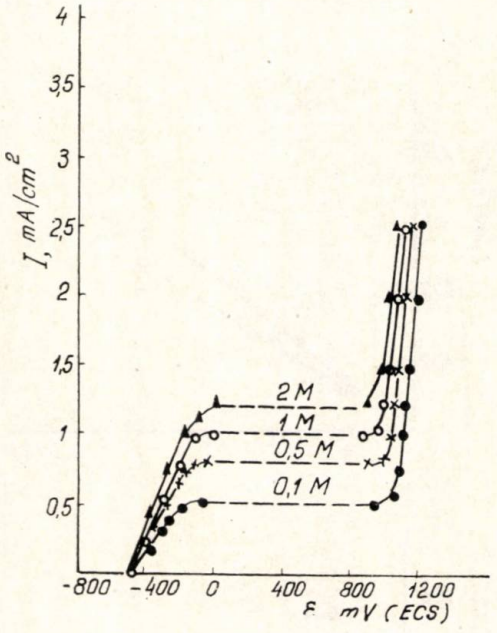


a.

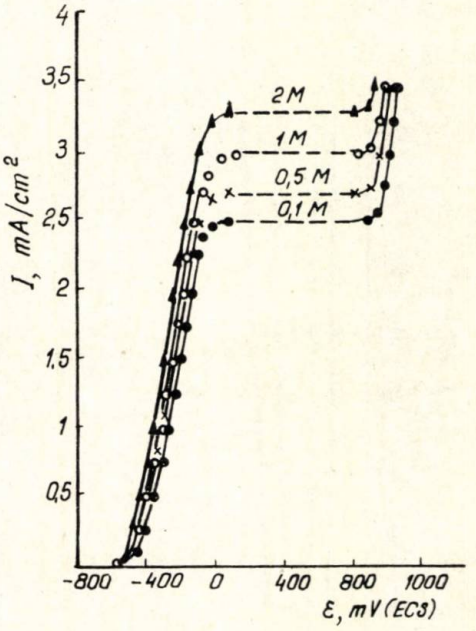


b.

Fig. 1. Curbele de polarizare anodică a oțelului inoxidabil 18/10 în acid sulfuric, pentru diferite concentrații:
a — în curent continuu; *b* — în curent ondulat (I_a/I_c=2).



a.



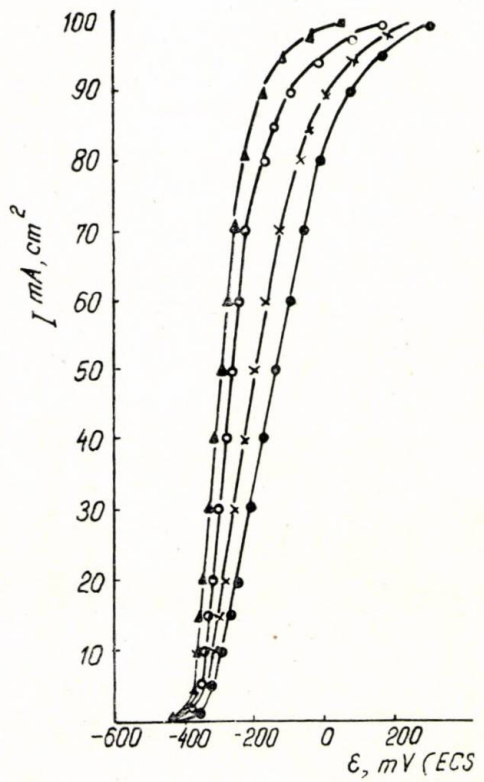
b.

Fig. 2. Curbele de polarizare anodică a oțelului inoxidabil 18/10 în acid ortofosforic de diferite concentrații:
a — în curent continuu; *b* — în curent ondulat (I_a/I_c = 2).

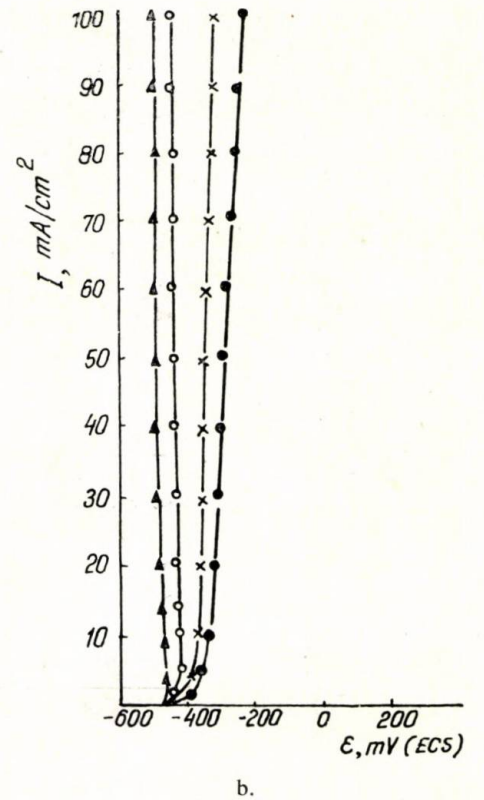
Densitățile curentului critic de pasivizare în sistemul oțel inoxidabil — acid ortofosforic sînt mai mici, în comparație cu valorile sistemului oțel inoxidabil — acid sulfuric. Într-o soluție 0,1 M H_3PO_4 în curent ondulat, la I_a/I_c = 2, densitatea curentului critic de pasivizare este de 2,5 mA/cm², iar într-o soluție 2 M H_3PO_4 crește la 3,3 mA/cm².

Prezența ionilor Cl^- determină creșterea vitezei de dizolvare a oțelului inoxidabil 18/10, creșterea valorii densității curentului critic de pasivizare și reducerea sau eliminarea completă a zonei de pasivitate.

Din curbele prezentate în figura 3 se observă că în curent continu există o tendință de pasivizare la valoarea densității de curent între 90 și 100 mA.



a.



b.

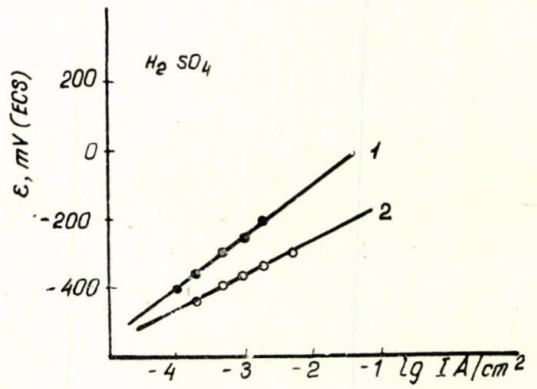
Fig. 3. Curbele densitate de curent — potențial anodic în acid clorhidric de diferite concentrații:
a — în curent continuu; *b* — în curent suprapus ($I_a/I_c = 2$).
● — 0,1 M; (x) — 0,5 M; (o) — 1 M; (▲) — 2 M.

În curent suprapus, starea de pasivitate nu mai este atinsă. Aceasta se explică prin faptul că, o dată cu deplasarea potențialului spre valori mai electropozitive, adsorbția ionilor Cl^- încărcați negativ este ușurată și mai mulți ioni Cl^- se deplasează în stratul dublu electric. La o concentrație suficient de mare, corespunzătoare potențialului critic, ionii Cl^- dislocuiesc oxigenul adsorbit și supratensiunea anodică de dizolvare a aliajului este redusă apreciabil [6,7].

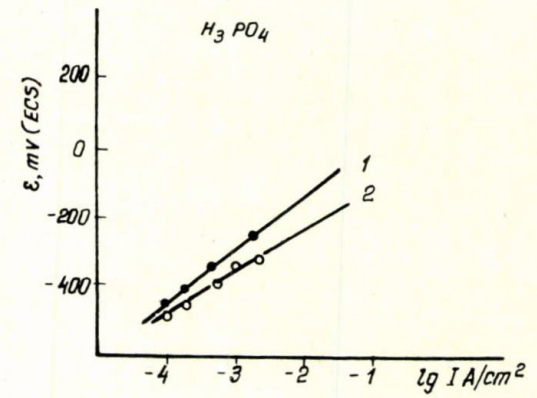
Mărirea concentrației acidului produce două efecte:

— creșterea concentrației anionului capabil să dea un complex solubil cu oțelul inoxidabil;

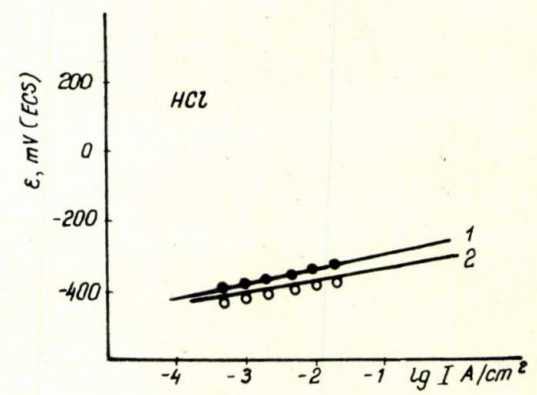
— micșorarea valorii *p*H-ului electrolitului.



a.

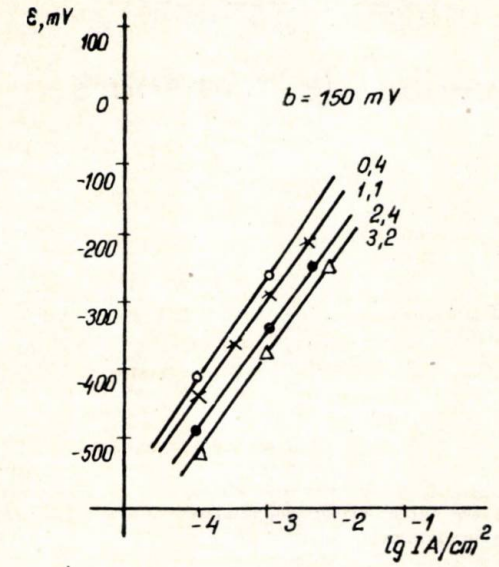


b.

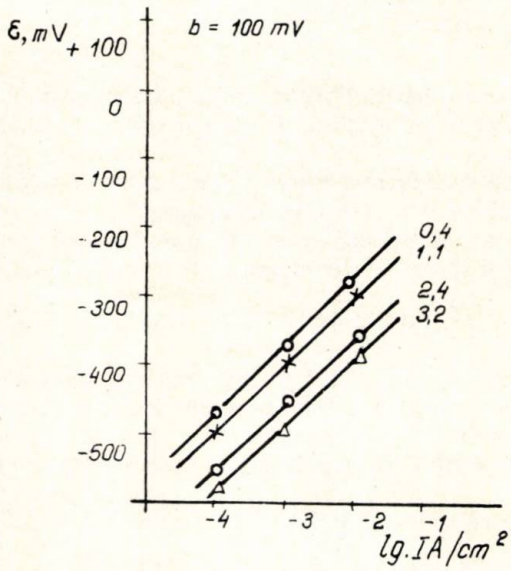


c.

Fig. 4. Curbe de polarizare densitate de curent-potențial anodic pentru oțel inoxidabil în soluție 1 M H_2SO_4 (*a*); 1 M H_3PO_4 (*b*) și 1 M HCl (*c*) în curent continuu (1) și în curent ondulat (2).



a.



b.

Fig. 5. Influența *p*H-ului soluției de electrolit asupra curbelor de polarizare anodică a oțelului inoxidabil 18/10 în soluții 1 M $SO^{2}_{4}{}^{-}$:
a — în curent continuu; *b* — în curent ondulat la $I_a/I_c = 2$.

Creșterea parametrilor electrochimici de dizolvare, o dată cu mărirea concentrației acidului, este rezultatul celor două efecte.

În cazul oțelului inoxidabil, mersul curbei de polarizare este mai complex decît pentru metalele pure [8].

Din curbele de polarizare anodică redate în coordonate semilogaritmice (fig. 4) s-au calculat pantele Tafel. Valorile sînt prezentate în tabela 2.

Polarizarea este mult mai mică în soluții de HCl, decît în soluții de H_2SO_4 și H_3PO_4, atît în curent continuu, cît și în curent suprapus. Deci, mărimea polarizării crește în următoarea ordine:

$Cl^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-}$

Influența pH-ului

Reacția anodică de dizolvare a oțelului inoxidabil este influențată de valoarea *p*H-ului. Uhlig [9] arată că între logaritmul densității curentului critic de pasivizare și *p*H-ul mediului există o relație invers liniară, de forma:

$$i_{crit} = K\,[H^+]^{\lambda} \qquad (1)$$

în care K și λ sînt constante pentru un sistem dat.

Efectul *p*H-ului asupra dizolvării anodice a oțelului inoxidabil se explică prin adsorbția competitivă a particulelor din soluție pe anod. Seiga Matsuda și Uhlig [10] arată că, în domeniul acid, anionii SO_4^{2-}, PO_4^{3-} sau Cl^- se adsorb pe anod. Concentrația anionului crește o dată cu scăderea *p*H. Mărirea concentrației anionului este însoțită de tendința mai mare a sa de a se adsorbi, urmată de creșterea vitezei de dizolvare a metalului, ca urmare a creșterii atacului anionului.

S-au trasat curbe de polarizare anodică a oțelului inoxidabil 18/10 în soluții dezaerate 1 M SO_4^{2-} ($H_2SO_4 + Na_2SO_4.10\ H_2O$) cu diferite valori ale *p*H (fig. 5).

Dreptele Tafel se deplasează o dată cu creșterea *p*H-ului spre valori mai negative.

Variația potențialului anodic în funcție de *p*H-ul soluției, pentru oțelul inoxidabil 18/10, este de mărimea $\frac{\partial E}{\partial p\mathrm{H}} = 0{,}040$ V. Această valoare a fost determinată în curent continuu și în curent ondulat.

Tabela 2

PANTE TAFEL PENTRU DIZOLVAREA ANODICĂ A OȚELULUI INOXIDABIL 18/10 ÎN DIVERȘI ELECTROLIȚI

Curentul	Soluție 1 M		HCl
	H_2SO_4	H_3PO_4	
Curent continuu	150 mV	170 mV	40 mV
Curent ondulat $I_a/I_c = 2$	100 mV	140 mV	30 mV

Concluzii

Creșterea concentrației acidului intensifică dizolvarea. Cea mai mică viteză de dizolvare s-a determinat în acid ortofosforic. Prezența ionilor Cl^- duce la mărirea caracteristicilor de dizolvare și pasivizare a oțelului inoxidabil 18/10.

La toate concentrațiile de HCl, s-a observat o eliminare completă a zonei de pasivitate.

Dependența potențialului anodic de *p*H-ul soluției nu se modifică în curent ondulat, față de mărimea observată în curent continuu.

Bibliografie

1. Atanasiu, I. A., Lazăr, L., și Constantinescu, M., Bul. I.P.B. **29**, 1967
2. Mihailovschi, I. M., Korrozia Metal. i splavov, Sb. 257, 1963.
3. Devay, J., Lengyel, B. și Kraxner, J. și Toth, M. Acta Chim. Ac. So. Hung. **58**, 1969, p. 129
4. Leckie, H. P. și Uhlig, H. H. J. Electrochem. Soc. **113**, 1966, p. 1 262
5. Atanasiu, I. A. și Constantinescu, M. Rev. de chimie nr. 9, 1974, p. 730
6. Horvath, J. și Uhlig, H. H. J. Electrochem. Soc. **115**, 1968, p. 791.
7. Mihailovschi, I. N. J. Fiz. Him. **37**, 1963, p. 132.
8. Schmidt, G. M. și Hackerman N. J. Electrochem. Soc. **108**, 1961, p. 741.
9. Uhlig, H. H. J. Electrochem. Soc. **108**, 1961, p. 327.
10. Seiga Matsuda și Uhlig, H. H. J. Electrochem. Soc. **111**, 1964, p. 156.

OCTAVIAN IORDACHE
EMILIAN A. BRATU

Model matematic general al fenomenelor de transport

D. C. 66. 015. 23/24

This paper defines the transport phenomena as changes in some magnitudes that characterize a physical system. One changes either the values of the magnitudes or the order according to which they are taken. Subsequently, a general mathematical model of the transport phenomena is worked out.

1. Problema

În ingineria chimică sînt întîlnite frecvent transportul căldurii, transportul masei și transportul momentului în timp și în spațiu [1].

Transportul se desfășoară continuu sau discontinuu (prin salturi). Deosebirea între aceste două feluri de transport este convențională, depinzînd de scara la care se măsoară parametrii.

Pentru concretizare, se tratează cazul transportului de masă prin antrenare, de exemplu transportul pneumatic. Particulele antrenate de fluid se deplasează continuu sau discontinuu. Mișcarea continuă se face fie cu ansamblul particulelor (convectiv), fie individual, prin rostogoliri și translații supuse hazardului ciocnirilor între particule (difuzional). Mișcarea discontinuă se face prin salturi, cu o viteză mult mai mare decît cea continuă. Evident, la o altă scară de măsurători, ambele feluri de transport pot fi considerate discontinue.

Din punct de vedere matematic, deosebirea dintre modurile de transport apare prin precizarea măsurii (integralei) adecvate procesului stohastic corespunzător fenomenului descris.

2. Modelul

Fie $u(t, x)$ mărimea al cărei transport se studiază. În exemplul considerat, $u(t, x)$ reprezintă concentrația particulelor în funcție de timp și de spațiu. Evoluția mărimii u poate fi caracterizată de operatorii T_t^+, definiți prin relația:

$$u(t, x) = T_t^+ u(0, x), \tag{1}$$

care se citește astfel: dacă asupra stării inițiale $u(0, x)$ acționează transformarea T^+, în intervalul de timp t, se atinge starea $u(t, x)$, sau de către operatorii T_t^-, definiți prin relația:

$$u(0, x) = T_t^- u(t, x) \tag{2}$$

care se citește astfel: dacă asupra stării $u(t, x)$ acționează T^- în intervalul de timp t, se atinge starea inițială $u(0, x)$.

Transformările T^+ se vor numi transformări înainte, pe cînd transformările T^- se vor numi transformări înapoi.

În această lucrare autorii își propun studiul evoluției mărimii u prin transformările înapoi.

Pentru a caracteriza aceste transformări, se utilizează o reprezentare integrală [2] a operatorului T_t^- :

$$u(0, x) = \int u(t, y)\ P^-\ (t, x, \mathrm{d}y) \tag{3}$$

Nucleul $P^-\ (t, x, dy)$ al reprezentării integrale (3) poate fi interpretat drept probabilitatea ca o particulă ajunsă în y să-și fi început evoluția în urmă cu timpul t din poziția x. În relația (3), variabila de integrare este y.

Cu relațiile (1) și (3) se poate scrie:

$$\begin{aligned} \frac{-\partial u(t, x)}{\partial t} &= \operatorname*{Lim}_{h\to 0} \frac{u(t-h, x) - u(t, x)}{h} = \\ &= \operatorname*{Lim}_{h\to 0} \frac{1}{h}\left[T_h^-\ u(t, x - u(t, x)\right] = \\ &= \operatorname*{Lim}_{h\to 0} \frac{1}{h}\left[\int u(t, y)\ P^-\ (h, x, \mathrm{d}y) - u(t, x)\right] \end{aligned} \tag{4}$$

Se scrie $P^-\ (h, x, dy)$ într-o formă care să scoată în evidență partea de evoluție continuă și partea de evoluție discontinuă din fenomenul de transport:

$$P^-\ (h, x, \mathrm{d}y) = [1 - d^-\ (h, x)]\ P_c^-(h, x, dy) + d^-\ (h, x)\ P_d^-\ (h, x, \mathrm{d}y) \tag{5}$$

În relația (5), $d^-\ (h, x)$ se interpretează drept probabilitatea ca particula aflată inițial în poziția x să sufere un transport discontinuu, cu semnificația expusă în paragraful inițial.

Relația (5) arată că particulele se pot deplasa atît discontinuu, cu probabilitatea $d^-\ (h, x)$, cît și continuu, cu probabilitatea $[1 - d^-\ (h, x)]$.

Evoluția discontinuă este guvernată de distribuția $P_d^-\ (h, x, dy)$, care reprezintă probabilitatea, condiționată de apariția unui salt la poziția x, în inter-

valul de timp h, ca mărimea acestui salt să fie $y - x$, adică particula să ajungă din poziția x în poziția y. Evoluția continuă este guvernată de distribuția $P_c^-(h, x, dy)$, care reprezintă probabilitatea, condiționată de neapariția unui salt în poziția x de-a lungul intervalului de timp h, ca particula să se deplaseze continuu pe distanța $y - x$, în acest interval de timp.

Pentru a detalia termenul integral din ecuația (4) se folosește dezvoltarea în serie în jurul poziției x

$$u(t, y) = u(t, x) + (y - x)\frac{\partial u(t, x)}{\partial x} + \frac{(y - x)^2}{2!}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \dots \tag{6}$$

În cele ce urmează vor fi folosite și notațiile:

$$\lim_{h\to 0}\frac{1}{h}\int (y - x)\, P_c^-(h, x, dy) = b^- \tag{7}$$

$$\lim_{h\to 0}\frac{1}{h}\int \frac{(y - x)^2}{2}\, P_c^-(h, x, dy) = a^- \tag{8}$$

$$\lim_{h\to 0}\frac{d^-(h, x)}{h} = d_1^- \tag{9}$$

Coeficientul b^- este rezultatul înmulțirii distanței parcurse prin evoluție continuă, adică $(y - x)$, cu probabilitatea evoluției continue pe această distanță $P_c^-(h, x, dy)$ și al împărțirii la durata acestei evoluții, h.

Așadar, b^- poate fi interpretat ca o măsură a distanțelor parcurse în unitatea de timp, deci o măsură a vitezelor locale.

Similar, coeficientul a^- este o măsură a suprafețelor implicate de transport în unitatea de timp, deci o măsură a hazardului care intervine în desfășurarea fenomenului. El este analog unui coeficient de difuziune.

d_1^- este o măsură a fracțiunii de particule care părăsesc în mod discontinuu poziția x în unitatea de timp.

Se înlocuiesc relațiile (5), (6), (7), (8) și (9) în ecuația (4) și se ține cont de faptul că $\lim_{h\to\infty}\int P_c^-(h, x, dy) = 1$, dată fiind interpretarea de probabilitate a lui $P_c(h, x, dy)$.

Se obține modelul general al fenomenelor de transport:

$$-\frac{\partial u(t, x)}{\partial t} = -d_1^- u(t, x) + a^-\frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial x^2} + b^-\frac{\partial u(t, x)}{\partial x} + d_1^-\lim_{h\to 0}\int u(t, y)\, P_d^-(h, x, dy) \tag{10}$$

Ultimul termen din ecuație caracterizează evoluția particulelor printr-un salt de mărimea $x - y$ din poziția y în poziția x.

y se referă la întregul domeniu în care se desfășoară transportul.

3. Interpretarea modelului (10)

Semnificația fenomenologică a modelului (10) este că mărimea transportată $u(t, x)$ variază în timp, deoarece:

— Particulele transportoare sosesc la valoarea $(x, x + dx)$ în mod discontinuu, conform termenului:

$$-d_1^- u(t, x)$$

— Particulele transportoare părăsesc valoarea $(x, x + dx)$ în mod discontinuu, conform termenului:

$$d_1^-\lim_{h\to 0}\int u(t, y)\, P_d^-(h, x, dy)$$

— Particulele transportoare părăsesc valoarea $(x, x + dx)$ prin evoluție continuă individuală, conform termenului:

$$a^-\frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial x^2}$$

— Particulele transportoare părăsesc valoarea $(x, x + dx)$ prin evoluție continuă în grupuri, conform termenului:

$$b^-\frac{\partial u(t, x)}{\partial x}.$$

Precizarea mărimii $u(t, x)$ și a parametrilor x și t se face în funcție de fenomenul de transport. Pentru aceasta se presupun cauza, efectele și modul de realizare a transportului [1]. Această presupunere nu este unică.

Spre deosebire de ecuațiile frecvent utilizate în studiul fenomenelor de transport, ecuația (10) cuprinde un termen integral. Ea este analogă modelelor clasice în teoria fenomenelor de transport, după cum urmează:

— În cazul transportului de masă (difuziune), se utilizează ecuația lui Fick [1]. Aici, a^- este coeficientul de difuziune, b^- este viteza mediului, d_1^- caracterizează reacțiile chimice care implică specia transportoare (pentru cele de ordinul I este chiar constanta vitezei de reacție). Termenul integral caracterizează reacțiile chimice din care rezultă specia transportoare, precum și alte surse discontinue de particule transportoare (de exemplu, sursele turbulente).

— În cazul transportului de căldură se utilizează ecuația Fourier-Kirchhoff [1].

Coeficientul a^- corespunde difuzivității termice, iar b^- vitezei mediului. Ceilalți termeni caracterizează sursele termice. Un loc important între acestea îl ocupă sursele radiative.

O descriere a fenomenului pe baza modelului general al fenomenelor de transport va fi făcută într-o lucrare viitoare.

— În cazul transportului cantității de mișcare [1] a^- corespunde viscozității cinematice, iar b^- vitezei mediului.

Ceilalți termeni caracterizează sursele de cantitate de mișcare.

Un loc important între acestea îl ocupă sursele turbulenței hidrodinamice, a căror descriere va fi făcută într-o lucrare viitoare.

Bibliografie

1. Bratu, Em. A. „Operații și utilaje în industria chimică", 1 și 2, ed. II, Ed. tehnică, București, 1969–1970.
2. Yosida, K. „Functional Analysis", Springer Verlag, Berlin-Götingen-Heidelberg, 1965.

CORNELIA BALABAN
GHEORGHIȚA I. JINESCU

Studiul hidrodinamic al fazelor disperse în medii cu mișcare oscilantă
II. Particule în medii fluide perturbate

DC. 541. 18. 05

The paper presents a systematic analysis of relations involving particle velocity in continuous liquid or gaseous media submitted to an oscillatory force. The main effect of oscillations consists in the retardation of the particles and in a change of the interface between particle and continuous medium, influencing the transfer processes which depend on the hydrodynamics and area of contact interfaces.

O particulă supusă acțiunii gravitației se deplasează cu o viteză constantă atunci cînd forțele care determină mișcarea se echilibrează; liniile de curent din jurul ei și distribuția forțelor de rezistență pe suprafața particulei sînt, de asemenea, staționare. În acest caz, deplasarea se realizează în regim permanent.

În cazul apariției unei pulsații a mediului continuu, regimul permanent stabilit este perturbat, deoarece particula nu poate urma în mod perfect mișcarea pulsatorie a mediului, căpătînd, datorită inerției, o mișcare proprie. Are loc o variație în timp a distribuției forțelor de rezistență, a vitezei relative a particulei și o variație periodică a liniilor de curent.

Modificîndu-se regimul hidrodinamic al suprafeței de contact particulă-mediu, rezultă că vor fi influențate și fenomenele care depind de hidrodinamica suprafeței, și anume fenomenele de transfer de masă și de căldură.

La deplasarea particulelor într-un mediu cu mișcare oscilatorie determinată de o cauză externă (pulsare, vibrare la frecvențe mecanice, sonice și ultrasonice), se ia în considerație mișcarea simultană a fazei continue și a fazei disperse, urmărindu-se exprimarea teoretică a mișcării relative a particulei față de mediu.

1. Particule solide

Studiile efectuate pînă în prezent, referitoare la hidrodinamica unei particule solide într-un fluid oscilat sinusoidal vertical [1—5], au exprimat viteza de cădere, u_p, a unei particule solide sferice în funcție de caracteristicile pulsațiilor.

Ecuația de bilanț al forțelor care acționează asupra unei particule solide, în aceste condiții, este:

$$\frac{\pi d_p^3}{6}(\rho_p + \varkappa\rho_L)\frac{du_p}{d\tau} = \frac{\pi d_p^3}{6}(\rho_L - \rho_p)\,g + \frac{\pi d_p^3}{6}(1+\varkappa)\,\rho_L\frac{du_L}{d\tau} - \frac{a_o}{2}\rho_L\cdot C_d\cdot(u_p - u_L)\cdot|u_p - u_L| \quad (1)$$

* Nota I a apărut în Revista de Chimie nr. 12/1974.

în care, coeficientul de rezistență este dat de relația:

$$C_d = C_{ds} + \frac{d_p}{2}\left(\frac{\rho_L}{\pi\eta_L}\right)^{1/2}\int_0^1\left(\frac{du_p}{d\tau} - \frac{du_L}{d\tau}\right)\frac{d\tau'}{\sqrt{1-\tau'}} \quad (2)$$

Asupra relației (1) au fost făcute următoarele observații:

a. Pentru pulsații sinusoidale:

$$u_L = a\omega\cos\omega\tau$$

b. Coeficientul de rezistență în regim staționar, C_{ds}, depinde, în cazul particulelor sferice, de numărul lui Reynolds.

c. Coeficientul de masă virtual, χ, introdus de L a m b [6], depinde, în cazul regimului laminar, de forma particulei, de viteza și de accelerația la care este supusă particula; deci, în cazul unei mișcări oscilatorii, C_{ds} nu mai are o valoare constantă.

d. Termenul al 2-lea al ecuației (2), reprezentînd componenta dinamică a coeficientului de rezistență (termenul Basset), se utilizează numai în regim laminar. Pentru celelalte regimuri de curgere, ecuația (1) devine:

$$\frac{\pi d_p^3}{6}(\rho_p + \varkappa\,\rho_L)\frac{du_p}{d\tau} = \frac{\pi d_p^3}{6}(\rho_L - \rho_p)\,g + \frac{\pi d_p^3}{6}(1+\varkappa)\,\rho_L\frac{du_L}{d\tau} - \frac{a_o}{2}\rho_L C_{ds}\,(u_p - u_L)\cdot|u_p - u_L| \quad (3)$$

Rezolvînd ecuația (1), pentru regim laminar:

$\mathrm{Re}_p = \dfrac{d_p u_p^* \rho_L}{\eta_L} < 1$, în care u_p^* este viteza relativă a particulei solide în raport cu viteza fluidului, considerînd $\chi = 0{,}5$ [7—9] și neglijînd termenul

Basset, Houghton [1], obține pentru u_p^* relația:

$$u_p^* = \frac{a_o}{c} - \frac{cb \sin \omega\tau}{\omega^2 + c^2} + \frac{\omega b \cos \omega\tau}{\omega^2 + c^2}, \qquad (4)$$

în care:

$$a_o = \frac{g(1 - \delta)}{\delta + \frac{1}{2}}$$

$$b = \frac{a^2 (1 - \delta)}{\delta + \frac{1}{2}}$$

$$c = \frac{18\ \eta_L}{g\left(\delta + \frac{1}{2}\right) d_p^2}$$

$$\delta = \rho_p / \rho_L$$

Molinier și colaboratorii [7], exprimînd pe u_p^* în funcție de viteza, u_{pm}, medie a particulei la jumătatea traseului:

$$u_p^* = u_p - [u_p(\tau) + 2\ u_{p,m}] \qquad (5)$$

obține pentru viteza u_p a particulei relația:

$$u_p = \frac{a_o}{c} + 2\ u_{p,m} + \frac{b\omega}{\omega^2 + c^2}\left(\frac{c}{\omega} \sin \omega\tau + \cos \omega\tau\right) + a\omega \cos \omega\tau \qquad (6)$$

Înlocuind $\left(\frac{a_o}{c} + 2\ u_{p,m}\right)$ cu viteza terminală a particulei în absența pulsațiilor $u_{p,o}$, ecuația (6) devine:

$$u_p = u_{p,o} + \frac{b\omega}{\omega^2 + c^2}\left(\frac{c}{\omega} \sin \omega\tau - \cos \omega\tau\right) + a\omega \cos \omega\tau \qquad (7)$$

Măsurătorile experimentale, exprimate sub forma raportului $u_p/u_{p,o}$, în funcție de frecvența ν a pulsațiilor (fig. 1), indică o concordanță bună cu relația teoretică (7) dedusă după Houghton, în domeniul frecvențelor joase (ν = 2,5 Hz).

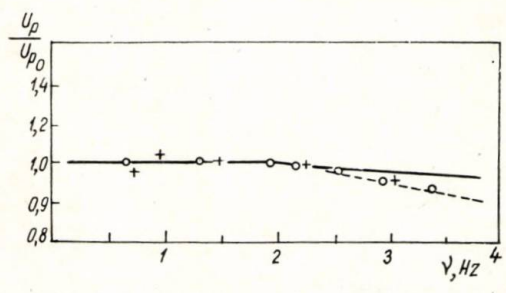


Fig. 1. Variația raportului $u_p/u_{p,o}$ în funcție de frecvența oscilațiilor [7]:

——curba teoretică după ecuația Houghton; - - - -curba experimentală pentru sfere de sticlă pyrex d_p = 3,17 mm, la debit nul (o) și la debit 84 l/h (+).

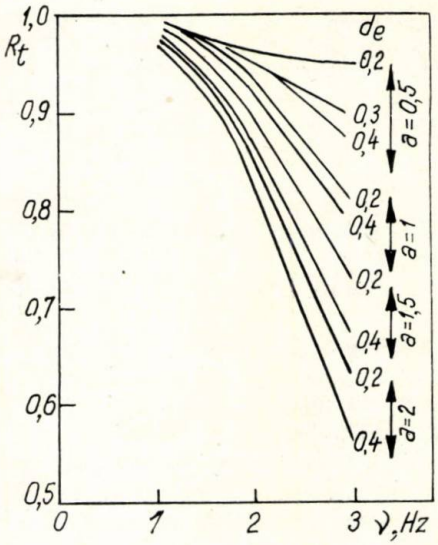


Fig. 2. Variația raportului R_t în funcție de frecvența pulsațiilor externe [12].

Există o frecvență critică de la care are loc o micșorare a vitezei particulei cu creșterea frecvenței pulsațiilor ($\nu > \nu_{cr}$), atît în fluide staționare pulsate, cît și în fluide în curgere pulsate.

Pentru regim turbulent, rezolvarea ecuației (1) este foarte complicată. Houghton, a încercat mai multe metode de rezolvare (de exemplu, utilizarea aproximației Raleigh-Ritz, utilizarea teoriei generale a funcției Mathieu); diferitele soluții obținute sînt echivalente într-un domeniu dat, neconcordînd prea bine cu datele experimentale. Pentru regim turbulent s-a observat experimental că traiectoria particulei solide nu este rectilinie și că efectul de frînare datorită pulsațiilor este mai mare decît cel prevăzut de relațiile teoretice.

Tunstall și Houghton [5] au atribuit aceste diferențe dintre teorie și experiență următorilor factori:

— variației coeficientului de rezistență C_d;

— modificării coeficientului de masă virtual utilizat în ecuația bilanțului de forțe;

— defazajului dintre mișcarea fluidului și oscilațiile impuse (aceasta influențează mai puțin dacă în ecuația echilibrului de forțe se folosește viteza fluidului, și nu cea a pulsației);

— faptului că în regim pulsat problema trebuie tratată ca o succesiune de stări tranzitorii și, deci, legile stabilite pentru regimuri staționare pot să nu fie întotdeauna valabile.

2. Picături

Pentru cazul picăturilor individuale care cad într-un fluid oscilat, informațiile calitative experimentale [10—12] arată următoarele:

— o dependență liniară între viteza medie de cădere a picăturilor și diametrul lor;

— un efect de întîrziere, datorat micșorării vitezei u_p; raportul vitezelor de deplasare în mediu oscilat și neoscilat $R_t = u_p/u_{p,o}$ se micșorează sensibil cu

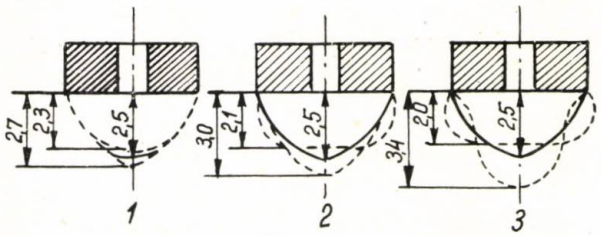


Fig. 3. Deformația relativă a unei semipicături de apă cu frecvența pentru diferite valori reale gazului [11]:

1 — ν = 9,4 Hz; *2* — ν = 1,23 Hz; *3* — ν = 1,45 Hz.

creșterea frecvenței și mai puțin cu creșterea amplitudinii oscilațiilor (fig. 2);

— proporționalitatea efectului de întîrziere cu dimensiunile picăturilor;

— deformarea picăturilor sub acțiunea oscilațiilor (fig. 3).

Pentru caracterizarea cantitativă a efectului de deformare a picăturilor și pentru a se preciza măsura în care comportarea unei picături se poate asimila cu comportarea unei sfere solide, se utilizează numărul adimensional P [12]:

$$P = \frac{\rho_L^2 \sigma_L^3}{g(\rho_p - \rho_L)\eta_L^4} \tag{8}$$

În funcție de valoarea numărului P, comportarea picăturii este diferită:

$P > 10^{12}$, picăturile sînt practic nedeformabile și pot fi asimilate cu o sferă solidă;

$10^7 < P < 10^{11}$, deformarea picăturii are loc începînd din regimul de curgere intermediar;

$P < 10^3$, picăturile se deformează indiferent de regimul de curgere.

Pentru exprimarea teoretică a vitezei de deplasare a picăturilor în mediu oscilat, Chonowski și Angelino [12] au rezolvat, după modelul lui Houghton, ecuația bilanțului de forțe, care acționează asupra unei picături:

— rezultanta forțelor de greutate a picăturii considerată sferică:

$$F_1 = \frac{\pi d_p^3}{6}(\rho_L - \rho_p)\, g,$$

forța de inerție a picăturii:

$$F_2 = \frac{\pi d_p^3}{6}\rho_p \frac{du_p}{d\tau},$$

forța indusă de oscilația mediului:

$$F_3 = \frac{\pi d_p^3}{6}\rho_L \frac{du_L}{d\tau},$$

forța de frecare picătură — mediu oscilat:

$$F_4 = \frac{a_o}{2}\rho_L C_d (u_p - u_L)\,|u_p - u_L|,$$

în ipotezele simplificatoare:

— viteza fazei continue oscilate este identică în toate punctele coloanei de lichid și egală cu viteza sistemului de oscilare: $u_L = a\,\omega \cos \omega\tau$, pentru oscilații sinusoidale (acest caz poate fi mai aproape de realitate în cazul vibrării coloanei cu o mișcare vibratorie neamortizată, neglijînd inerția sistemului de transmitere a mișcării);

— prezența picăturii nu perturbează curgerea.

Ținînd seama de comportarea dinamică a picăturii, coeficientul de rezistență C_d se exprimă prin relația:

$$C_d = C_{ds} + \frac{4}{3}\frac{\rho_p}{\rho_L}\frac{m^*}{m}\cdot\frac{d_p}{(u_p - u_L)^2}\left|\frac{du_p}{d\tau} - \frac{du_L}{d\tau}\right| \tag{9}$$

în care:

m^* este masa fictivă a lichidului deplasat prin mișcarea unei picături;

m — masa picăturii.

Cînd Re_p tinde către valoarea 2 000, $\frac{m^*}{m} \to 1$.

Dacă picătura are o densitate apropiată de cea a lichidului, se poate admite că volumul de lichid deplasat de o picătură, V^*, este egal cu cel al picăturii, deci ecuația (9) devine:

$$C_d = C_{ds} + \frac{4}{3}\frac{d_p}{(u_p - u_L)^2}\left|\frac{du_p}{d\tau} - \frac{du_L}{d\tau}\right| \tag{10}$$

în care C_{ds} dedus din ecuația lui Shengen Hu și Kintner [13] se exprimă prin relația:

$$C_{ds} = 2{,}5\,\frac{\sigma_L}{\eta_L} P^{-0{,}3}\,\frac{1}{u_p - u_L} \tag{11}$$

Ecuația bilanțului de forțe devine:

$$\frac{\pi d_p^3}{6}\rho_p\frac{du_p}{d\tau} = \frac{\pi d_p^3}{6}(\rho_L - \rho_p)\,g + \frac{\pi d_p^3}{6}\rho_L\frac{du_L}{d\tau} - 1{,}25\,a_o\frac{\sigma_L\rho_L}{\eta_L}P^{-0{,}3}(u_p - u_L) - \frac{\pi d_p^3}{6}\rho_L S\left|\frac{du_p}{d\tau} - \frac{du_L}{d\tau}\right| \tag{12}$$

în care S este o mărime a cărei valoare depinde de viteza picăturii și a lichidului, cu valorile + 1 pentru $u_p < u_L$ și —1 pentru $u_p > u_L$.

Rezolvînd ecuația (12) pentru două cazuri posibile:

$$\text{I}\begin{cases} u_p - u_L > 0 \text{ și } \dfrac{du_p}{d\tau} - \dfrac{du_L}{d\tau} > 0 \\ \text{sau:} \\ u_p - u_L < 0 \text{ și } \dfrac{du_p}{d\tau} - \dfrac{du_L}{d\tau} < 0 \end{cases}$$

și

$$\text{II}\begin{cases} up - u_L > 0 \text{ și } \dfrac{du_p}{d\tau} - \dfrac{du_L}{d\tau} < 0 \\ \text{sau:} \\ u_p - u_L < 0 \text{ și } \dfrac{du_p}{d\tau} - \dfrac{du_L}{d\tau} > 0 \end{cases}$$

pentru viteza picăturii se obțin următoarele soluții:

— pentru condițiile I:

$$u_p = \frac{C_2}{C_3} + K_i e^{-\frac{C_3}{C_1}\tau} + \frac{C_3 a\omega}{C_3^2 + \omega^2 C_1^2}(C_3 \cos\omega\tau + C_1\,\omega \sin\omega\tau) \tag{13}$$

— pentru condițiile II:

$$u_p = \frac{C_2}{C_3} + K_j e^{-\frac{C_3}{C_5}\tau} + \frac{1}{C_3^2 + \omega^2 C_5^2} [C_3 a\omega (C_3 \cos \omega\tau + C_5\omega \sin \omega\tau) - 2 C_4 a\omega^2 (C_3 \sin \omega\tau - C_5\omega \cos \omega\tau)] \quad (14)$$

în care:

$$C_1 = \frac{\pi d_p^3}{6} \cdot (\rho_p - \rho_L); \quad C_2 = \frac{\pi d_p^3}{6} (\rho_L - \rho_p) g;$$

$$C_3 = 1{,}25\, a_o \frac{\sigma\rho_L}{\eta_{lL}} P^{-0{,}3}; \quad C_4 = \frac{\pi d_p^3}{6} \rho_L;$$

$$C_5 = \frac{\pi d_p^3}{6} (\rho_p + \rho_L)$$

K_i și K_j sînt constante de integrare.

Constantele de integrare satisfac ecuațiile:

$$K_i (\tau + n\tau_o) = K_i (\tau)\, e^{n\frac{C_3}{C_1}\tau_o} \quad (15)$$

$$K_j (\tau + n\tau_o) = K_j (\tau)\, e^{n\frac{C_3}{C_5}\tau_o} \quad (16)$$

n care τ_o este perioada pulsației.

K_i și K_j sînt de semn contrar și cresc în mod constant în valoarea lor absolută.

Din relațiile (13) și (14) rezultă că expresia vitezei picăturii este formată din trei termeni:

— un termen constant, care reprezintă viteza de cădere în mediu imobil;

— un termen care este produsul constantei de integrare, cu o exponențială descrescătoare caracteristică unei stări tranzitorii;

— un termen periodic, care ține cont de influența pulsației, dar care nu intervine dacă se ia în considerare viteza medie.

Aceste relații au fost verificate experimental [12], punîndu-se în evidență efectul de întîrziere.

În cazul frecvențelor mai mari de 2,5 Hz și al unei amplitudini mai mari de 1,5 cm, viteza de cădere experimentală a unei picături este mai mică cu aproximativ 30%, în raport cu viteza în mediu nepulsat. Compararea acestor rezultate experimentale cu valorile calculate cu ecuațiile (13) și (14) a dus la abateri maxime de 4,6%, ceea ce demonstrează valabilitatea modelului matematic [12].

3. Bule de gaz

Coloanele de lichid cu barbotare de gaze sau vapori sînt aparate principale în realizarea operațiilor de evaporare, de absorbție și de rectificare. S-au efectuat studii asupra comportării hidrodinamice complexe a bulelor individuale de gaz [14—17] și a unui ansamblu de bule de gaz [16, 18] în coloane de lichid oscilate armonic de-a lungul axei.

Este cunoscut faptul că bulele de gaz au o mișcare de oscilare proprie, a cărei frecvență unghiulară, ω_0, se poate calcula cu relația [17]:

$$\omega_o = \frac{1}{R_{b,o}} \left(\frac{3\alpha\, p_o}{\rho_L} \right)^{1/2} \quad (17)$$

în care: $p_o = p_E + \rho_L\, g\, X$.

Interacțiunea fizică între bula de gaz și lichidul oscilat poate fi schițată astfel:

— oscilațiile produc un cîmp de presiune în lichid, determinînd o oscilație a bulei care se suprapune peste oscilația proprie a bulei;

— are loc o interacțiune între oscilația rezultantă a bulei și cîmpul de presiune oscilant;

— poziția bulei în coloana de lichid și mișcarea ei relativă este funcție de rezultanta acestor interacțiuni.

De aceea, se analizează separat oscilarea lichidului, oscilarea bulei și mișcarea relativă bulă — lichid.

Oscilarea lichidului. Se consideră:

— bula de gaz este înconjurată de o cantitate mare de lichid, deci densitatea sistemului bulă de gaz-lichid se poate considera constantă și egală cu a lichidului;

— lichidul oscilează în direcția axei verticale, deplasîndu-se față de un punct fix cu mărimea $a \sin \omega\tau$;

— lichidul este considerat necompresibil; în cazul oscilării lichidului sub acțiunea energiei sonice, această proprietate se păstrează dacă $\frac{R_{bo} \cdot \omega}{v_s} \ll 1$.

Oscilarea lichidului, prin care se deplasează bula de gaz, creează în lichid un cîmp de presiune oscilant. Presiunea hidraulică la adîncimea X în lichid, în prezența oscilațiilor de amplitudine a și frecvență unghiulară ω, este exprimată de ecuația:

$$p_h = p_E + \rho_L (g - \omega^2 a \sin \omega\tau) X = p_o + \rho_L X \omega^2 a \sin \omega\tau \quad (18)$$

Pentru a preveni cavitația în lichidul oscilat, este necesar ca presiunea de vapori p_v a lichidului la temperatura respectivă să fie mai mică decît presiunea hidrostatică oscilantă p_h, deci:

$$\frac{p_v}{p_o} < \left(1 - \frac{\rho_L X \omega^2 a}{p_o} \right) \quad (19)$$

Oscilarea bulei. Cîmpul de presiune oscilant determină oscilarea bulei de gaz cu o frecvență ω a vibrațiilor externe. Mișcarea pulsatorie a bulei de gaz este rezultatul interacțiunii oscilațiilor proprii și oscilațiilor externe induse de vibrarea sau pulsarea coloanei de lichid.

Interacțiunea dintre cîmpul de presiune oscilant și oscilația indusă a bulei de gaz se exprimă printr-o forță hidrostatică F_i, care acționează asupra bulei:

$$F_i = \rho_L V_b (g - \omega^2 a \sin \omega\tau) \quad (20)$$

independentă de forma bulei, depinzînd doar de volumul, V_b, al bulei de gaz. Forța F_i are două componente: o componentă independentă de timp, care acționează în sens contrar forței gravitaționale și tinde să o egaleze, determinînd sensul ascendent sau descendent de deplasare a bulei și o componentă, funcție periodică de timp (determinată de periodicitatea oscilațiilor externe), care generează mișcarea periodică a bulei [14]. Aceasta este în concordanță cu observații experimentale [20] și demonstrații teoretice mai recente [17], conform cărora o bulă izolată poate fi făcută să rămînă staționară într-un lichid oscilant sau să își schimbe sensul de mișcare în lichid. Oscilarea bulei de gaz este descrisă cantitativ prin variația razei R a unui punct de pe suprafața bulei de gaz sau prin variația volumului bulei de gaz.

Oscilarea radială a bulei este pentru prima dată luată în considerare de Rayleigh [21] și tratată

matematic de H o u g h t o n [22]. Raza instantanee la un timp τ a unui punct de pe suprafaţa bulei de coordonate unghiulare $\bar{\theta}$ şi $\bar{\varphi}$ poate fi exprimată de relaţia [16]:

$$R_b(\tau, \bar{\theta}, \bar{\varphi}) = R_{b,o} + \Sigma a_n S_n (\bar{\theta}, \bar{\varphi}) \exp(i \omega_n \tau) \quad (21)$$

în care: $R_{b,o}$ este raza bulei nedeformată şi S_n — suprafaţa armonică de ordinul n. Pentru $n = 0$, la oscilaţii externe nule, are loc o oscilare radială a bulei datorită pulsării proprii, modificîndu-se volumul bulei, şi nu forma ei. Pentru $n = 1$, ecuaţia (21) descrie dezvoltarea oscilaţiilor de translaţie a unei bule cu formă şi volum fix. Pentru $n > 1$, ecuaţia descrie modificările complexe oscilatorii în forma bulei cu volum fix.

H o u g h t o n exprimă în ecuaţia:

$$R_b \frac{d^2 R_b}{d\tau^2} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR_b}{d\tau}\right)^2 + \frac{4\eta_L}{\rho_L R_b}\frac{dR_b}{d\tau} + \frac{2\sigma}{\rho_L R_b} = \frac{p_g - p_h}{\rho_L} \quad (22)$$

variaţia razei unei bule de gaz, care oscilează într-un volum nelimitat de lichid.

O formă simplificată a ecuaţiei (22):

$$\left(\frac{R_b}{R_{bo}}\right)^3 = \frac{1}{1 - \varepsilon \sin \omega\tau} \quad (23)$$

se obţine în următoarele ipoteze simplificatoare:

— presiunea, p_g, a gazului, în interiorul bulei este egală cu presiunea hidrostatică oscilantă p_h; — oscilarea bulei de gaz se realizează în condiţii adiabatice; se neglijează efectul tensiunii superficiale, deci $\frac{2\sigma_L}{\rho_L R_b} \ll 1$, efectul inerţiei lichidului, $\frac{\rho\omega^2 R_{bo}^2 \varepsilon}{p_o} \ll 1$ şi efectul viscozităţii, $\frac{4\eta_L \omega\varepsilon}{p_o} \ll 1$,

în care: $\varepsilon = \frac{\rho_L X \omega^2 a}{p_o}$

Dacă $\varepsilon \ll 1$, relaţia (23) devine:

$$R_b = R_{bo}\left(1 + \frac{\varepsilon}{3}\sin \omega\tau\right) \quad (24)$$

Ecuaţia (24) este valabilă în situaţiile în care frecvenţa ω de oscilare a bulei este diferită de frecvenţa ω_o a oscilaţiilor proprii; în caz contrar, deci la egalitatea $\omega = \omega_o$, apare fenomenul de rezonanţă, cînd vibraţia radială a bulei devine foarte mare [14].

Variaţia razei bulei de gaz provine din variaţia volumului bulei de gaz, care în regim staţionar este descrisă de relaţia:

$$\Delta V_b = \frac{F_m}{\omega |Z|} \sin(\omega\tau - \theta) \quad (25)$$

în care:

$$\Delta V_b = V_b - V_{b,o},\ F_m = \rho X \omega^2 a,$$

$$|Z| = [R_m^2 + (\omega M - K'/\omega)^2]^{1/2},\ R_m = 4\eta_L/3\ V_{b,o},$$

$$M = \rho_L/4\pi R_{bo},\ K = \alpha p_o/V_{b,o},\ \operatorname{tg}\theta = \frac{R_m}{K/\omega - \omega M}$$

Ecuaţia (25) arată că oscilarea volumului unei bule nu este întotdeauna în fază cu oscilaţiile externe. Cînd frecvenţa, ω, a oscilaţiilor externe este mult mai mică decît frecvenţa, ω_o, a oscilaţiilor proprii ale bulei de gaz, $\omega \ll \omega_o$, amplitudinea variaţiei de volum, ΔV_b, a bulei este mică şi în fază cu oscilaţia externă. Cu creşterea lui ω, ΔV_b creşte şi, corespunzător, creşte şi defazajul faţă de oscilaţia externă, pînă cînd se atinge valoarea de rezonanţă ($\omega = \omega_o$) pentru care amplitudinea oscilaţiei volumului bulei este maximă. Cu creşterea în continuare a lui ω, ($\omega > \omega_o$), ΔV_b scade.

Cunoscîndu-se expresia variaţiei de volum al bulei (25) şi al forţei instantanee care acţionează asupra unei bule de gaz într-o coloană de lichid oscilat (20), se calculează forţa medie, $\bar{F}$, care acţionează asupra unei bule în timpul unei perioade a oscilaţiei:

$$\bar{F} = \frac{1}{\tau_o}\int_o^{\tau_o} F_i\, d\tau = \rho_L\left(V_{b,o}\, g - \frac{\rho_L X \omega^3 a^2}{2|Z|}\cos\theta\right). \quad (26)$$

Dacă bula este staţionară în sistem, $\bar{F} = 0$, deci distanţa medie, h, de la suprafaţa lichidului la care se află bula este:

$$X = h = \frac{2 V_{b,o}\, g\, |Z|}{\rho_L \omega^3 a^2 \cos\theta}. \quad (27)$$

dacă:

$$X < \frac{2 V_{b,o}\, g\, |Z|}{\rho_L \omega^3 a^2 \cos\theta}, \quad (28)$$

bula are o mişcare ascendentă şi, corespunzător, pentru:

$$X > \frac{2 V_{b,o}\, g\, |Z|}{\rho_L \omega^3 a^2 \cos\theta} \quad (29)$$

bula de gaz are o mişcare descendentă în coloana de lichid.

În funcţie de raportul ω/ω_o, ecuaţia (27) ia formele: pentru $\omega \ll \omega_o$:

$$h = \frac{2 g \alpha p_o}{\rho_L \omega^4 a^2} \quad (30)$$

sau:

$$\omega^2 a = \sqrt{\frac{2 g p_o \alpha}{\rho_L h}} \quad (31)$$

Relaţia (31) indică valoarea teoretică a acceleraţiei vibraţionale externe, $\omega^2 a$, pentru care bula de gaz rămîne staţionară. Această relaţie este asemănătoare relaţiei deduse de J a m e s o n şi colaboratorii [14, 15]:

$$\omega^2 a = \sqrt{\frac{2 g p_o}{\rho_L h}} \quad (32)$$

dar dă o concordanţă mai bună cu datele experimentale.

Pentru $\omega = \omega_o$ se realizează rezonanţă, h devine infinit şi bula de gaz se va deplasa numai ascendent. Frecvenţa de rezonanţă depinde de raza bulei R_{bo}, de presiunea p_o. Dacă presiunea gazului, p_E, deasupra lichidului este constantă, frecvenţa de rezonanţă a

unei bule de volum dat se va modifica pe măsură ce aceasta se deplasează în lichid:

Pentru $\omega \gg \omega_o$:

$$h = \frac{2 R_{bo}^2 g}{3 \omega^2 a^2}, \tag{33}$$

iar bulele se vor deplasa în jos în lichid, în sens contrar forţelor ascensionale.

Într-o coloană de lichid oscilat, cînd bulele de gaz se deplasează descendent, ele se adună la baza coloanei şi se unesc în agregate mari (bule mari de gaz), care, după atingerea unei anumite dimensiuni se deplasează ascensional, realizînd o mişcare ciclică de migrare (fig. 4) [18].

Ecuaţii de mişcare relativă a bulei de gaz într-un lichid oscilat

Cantitativ, mişcarea relativă dintre bula de gaz şi un lichid oscilat a fost exprimată de J a m e s o n [14] în două cazuri simplificate, în absenţa alunecării şi în absenţa eforturilor de tensiune tangenţială.

Pe baza datelor experimentale, s-a stabilit că viteza centrului unei bule de gaz faţă de poziţia medie în lichid este descrisă de relaţia:

$$u_b = \omega k \cos(\omega\tau + \gamma) - \omega a \cos \omega\tau \tag{34}$$

în care primul termen este viteza bulei şi al doilea termen este viteza lichidului. Problema obţinerii expresiilor pentru u_b este echivalentă cu găsirea forţelor vîscoase şi de inerţie care acţionează asupra unei bule sferice în mişcare cu viteza u_b, printr-un mediu lichid, la echilibru.

Expresiile pentru aceste forţe s-au obţinut din ecuaţia liniarizată Navier — Stokes pentru un lichid necompresibil, în două cazuri simplificate: în absenţa forţelor de alunecare şi în cazul neglijării tensiunilor tangenţiale în lichid în apropierea bulei de gaz, deoarece viscozitatea gazului este mică, comparativ cu viscozitatea lichidului.

Forţa F_i, care exprimă interacţiunea dintre cîmpul oscilant de lichid şi bula de gaz de volum V_b, dependent de timp, este dată de relaţia (20). Exprimînd volumul, V_b, al bulei de gaz în funcţie de volumul mediu, $V_{b,o}$, al bulei de gaz cu ajutorul relaţiei (23), forţa F_i devine:

$$F_i = \rho_L V_{b,o} (1 + \varepsilon \sin \omega\tau)(g - \omega^2 a \sin \omega\tau) =$$

$$= \rho_L V_{b,o} \left(g - \frac{\omega^2 a \varepsilon}{2}\right) + \rho_L V_{b,o} \left[\left(\varepsilon g - \omega^2 a\right) \sin \omega\tau + \right.$$

$$\left. + \frac{\omega^2 a \varepsilon}{2} \cos 2\omega\tau\right)\Bigg]$$

Egalînd suma forţelor vîscoase şi de inerţie cu expresia forţei F_i, se obţin expresiile vitezei relative a bulei de gaz în cele două cazuri simplificate:

— fără alunecare:

$$u_b = \frac{K_1 \omega a}{K_1^2 + K_2^2} \cos \omega\tau - \frac{K_2 \omega a}{K_1^2 + K_2^2} \sin \omega\tau \tag{35}$$

în care:

$$K_1 = \frac{1}{2} + \frac{9}{4 \beta R_{bo}}$$

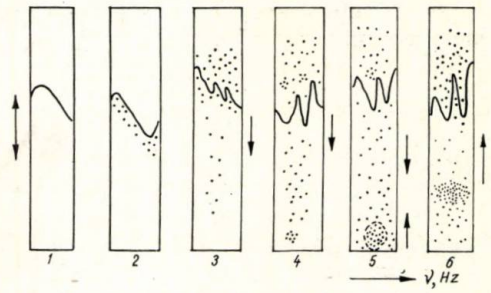


Fig. 4. Migrarea ciclică a bulelor de gaz în coloane de lichid vibrate vertical [18]:
1 — suprafaţa stabilă; *2* — suprafaţa nestabilă; *3, 4* — absorbţii de bule de gaz prin suprafaţă; *5, 6* — migrarea ciclică a bulelor.

$$K_2 = \frac{9}{4 \beta R_{bo}} + \frac{9}{4 \beta^2 R_{bo}^2}$$

$$\beta = \sqrt{\omega / 2 \nu_L};$$

— tensiuni tangenţiale neglijabile:

$$u_b = \frac{K_1' \omega a}{K_1'^2 + K_2'^2} \cos \omega\tau - \frac{K_2' \omega a}{K_1'^2 + K_2'^2} \sin \omega\tau \tag{36}$$

în care:

$$K_1' = \frac{1}{2} + \frac{9}{\beta R_{bo} [(\beta R_{bo} + 3)^2 + \beta^2 R_{bo}^2]}$$

$$K_2' = \frac{9}{\beta^2 R_{bo}^2} \left[\frac{1}{2} - \frac{\beta R_{bo} + 3}{(\beta R_{bo} + 3)^2 + \beta^2 R_{bo}^2)}\right].$$

Din ecuaţiile (35) şi (36), de aceeaşi formă cu ecuaţia (34), rezultă că viteza bulei de gaz depinde direct de viteza, ωa, de oscilare a lichidului şi nu depinde de numărul Reynolds modificat $\mathrm{Re} = \frac{\omega a R_{bo}}{\nu_L}$, ci de un grup adimensional $\omega R_{bo}^2 / \nu_L$.

Relaţiile pentru viteza particulelor în medii cu mişcare oscilantă sînt prezentate în tabela 1.

Din studiile experimentale şi teoretice, rezultă că mişcarea unei particule într-un mediu fluid este perturbată de prezenţa unei forţe oscilante care acţionează în mediul continuu.

Prezenţa oscilaţiilor produce atît o întîrziere a vitezei de deplasare a particulelor, cu efect de mărire a duratei de staţionare, cît şi creşterea frecvenţei de reînnoire a interfeţei de contact particulă — mediu continuu, ceea ce influenţează pozitiv procesele de transfer care depind de hidrodinamica şi aria suprafeţei de contact.

Relaţiile de calcul pentru viteza particulelor în medii oscilate servesc pentru tratări cantitative ale proceselor de transfer de masă şi de căldură.

Notaţii

a	— amplitudinea oscilaţiei, cm.
a_o	— aria proiecţiei particulei pe un plan perpendicular pe direcţia mişcării, cm^2.
C_d	— coeficient de rezistenţă (adimensional).
C_{d_s}	— coeficient de rezistenţă în regim staţionar (adimensional).

Tabela 1

RELAȚII MATEMATICE PENTRU VITEZA PARTICULELOR ÎN MEDII FLUIDE CU MIȘCARE OSCILANTĂ

Observații	Relația matematică	Ref.
Sfere solide regim laminar	$u_p^* = \frac{a_o}{c} - \frac{cb \sin \omega\tau}{\omega^2 + c^2} + \frac{\omega b \cos \omega\tau}{\omega^2 + c^2}$	[1]
Sfere solide regim laminar	$u_p = u_{p,o} + \frac{b\ \omega}{\omega^2 + c^2} \left(\frac{c}{\omega} \sin \omega\tau - \cos \omega\tau\right) + a\ \omega \cos \omega\tau$	[7]
Picături lichide — mediu continuu lichid, în condițiile: $u_p - u_L > 0$ și $\frac{du_p}{d\tau} - \frac{du_L}{d\tau} > 0$; $u_p - u_L < 0$ și $\frac{du_p}{d\tau} - \frac{du_L}{d\tau} < 0$	$u_p = \frac{C_2}{C_3} + K_i e^{-\frac{C_3}{C_1}\tau} + \frac{C_3 a\omega}{C_3^2 + \omega^2 C_1^2} (C_3 \cos \omega\tau + C_1\ \omega \sin \omega\ \tau)$	[12]
Picături lichide — mediu continuu lichid, în condițiile: $u_p - u_L > 0$ și $\frac{du_p}{d\tau} - \frac{du_L}{d\tau} < 0$; $u_p - u_L < 0$ și $\frac{du_p}{d\tau} - \frac{du_L}{d\tau} > 0$	$u_p = \frac{C_2}{C_3} + K_j e^{-\frac{C_3}{C_5}\tau} + \frac{1}{C_3^2 + \omega^2 C_5^2} [C_3\ a\ \omega\ (C_3 \cos \omega\tau + C_5\ \omega \sin \omega\ \tau) - 2\ C_4\ a\omega^2\ (C_3 \sin \omega\tau - C_5\ \omega \cos \omega\tau)]$	[12]
Bule de gaz în mediu continuu lichid — fără alunecare	$u_b = \frac{K_1\ \omega a}{K_1^2 + K_2^2} \cos \omega\tau - \frac{K_2\ \omega a}{K_1^2 + K_2^2} \sin \omega\tau$	[14]
Bule de gaz în mediu continuu lichid; se neglijează efectul tensiunii superficiale	$u_b = \frac{K_1' \omega a}{K_1'^2 + K_2'^2} \cos \omega\tau - \frac{K_2' \omega a}{K_1'^2 + K_2'^2} \sin \omega\tau$	[14]

d_p — diametrul particulei, cm.
g — accelerația gravitațională, cm/s^2.
k — ct./ω sin γ (rel. 34).
m — masa particulei, g.
m^* — masa fictivă a lichidului deplasat, g.
p_E — presiunea externă deasupra lichidului, dynă/cm^2
p_h — presiunea hidrostatică la adîncimea h, dynă/cm^2.
p_o — presiunea totală, dynă/cm^2.
p_v — presiunea de vapori. dynă/cm^2
R_b — raza bulei de gaz, cm.
R_e — raza echivalentă a bulei de gaz, cm.
$R_{b,o}$ — raza medie a bulei de gaz nedeformate, cm.
u_p — viteza particulei, cm/s
$u_{p,o}$ — viteza terminală a particulei în absența oscilațiilor, cm/s.
$u_{p,m}$ — viteza medie a particulei, cm/s.
u_p^* — viteza relativă a particulei în raport cu viteza lichidului, cm/s.
u_b — viteza bulei de gaz, cm/s.
u_L — viteza lichidului, cm/s.
V_b — volumul bulei de gaz, cm^3.
$V_{b,o}$ — volumul mediu al bulei de gaz, cm^3.
V^* — volumul de lichid deplasat de particulă, cm^3.
v_s — viteza ultrasunetelor, cm/s.
X — adîncimea la care se găsește particula în lichid, cm.
α — coeficient de compresiune adiabatic (adimensional).
γ — unghiul de fază.
ν — frecvența oscilațiilor, Hz.
$\eta_{m,L}$ — viscozitatea dinamică a mediului sau a lichidului, g/cm.s.
ν_L — viscozitatea cinematică a lichidului, cm^2/s.
χ — coeficient de masă virtual.
ρ_p — densitatea particulei, g/cm^3
$\rho_{m,L}$ — densitatea mediului sau a lichidului, g/cm^3
τ — timp, s.
τ_o — perioada pulsației, s.
τ' — timpul măsurat pentru mișcarea particulei între două poziții, s.
θ, φ — coordonate unghiulare.
$\omega = 2\pi\nu$ — frecvența unghiulară a oscilației externe, s^{-1}.
ω_o — frecvența unghiulară a oscilației proprii a particulei fluide, s^{-1}.
σ_L — tensiunea superficială a lichidului.

Bibliografie

1. Houghton, G., Proc. R. Soc., A 272, 1963, p. 33.
2. Houghton, G., Canad. J. Chem. Eng., **44**, 1966, p. 90.
3. Houghton, G., Canad. J. Chem. Eng., **46**, 1968, p. 79.
4. Baird, I. H. M., Senior, G. M. și Thomson, J. R., Chem. Eng. Sci., **22**, 1967, p. 551.
5. Tunstall, B. E. și Houghton, G., Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 1 067.
6. Lamb, H. Hydrodynamics, 6 ed., Dever Publications, New York, 1945
7. Molinier, J., Kuychoukov, G. și Angelino, H., Chem. Eng. Sci., **26**, 1971, p. 1 401.
8. Kuychoukov, G., Molinier, J. și Angelino, H., Génie Chimique, **103**, 1970, p. 1 405.
9. Houghton, G., Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 287.
10. Saint-James, R. și Graham, P. G., Génie Chimique, **86**, 1961, p. 1.
11. Tudose, Z. R., Lungu, M. și Bratu, A. E., Génie Chimique, **104**, 1971, p. 1 769.
12. Chonowski, A. și Angelino, H., Canad. J. Chem. Eng., **50**, 1972, p. 23.
13. Shengen, Hu și Kintner, R. G., A. I. Ch. E. Journal, **1** 1955, p. 42.
14. Jameson, J. G., Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 35.
15. Jameson, J. G. și Davidson, F. J., Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 29.
16. Rubin, E., Canad. J. Chem. Eng., **46**, 1968, p. 145.
17. Ruckenstein, E. și Muntean, O., Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 1 159.
18. Buchanan, H. R., Jameson, G. și Oedjoe, D., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **1**, 1962, p. 82.
19. Minnaert, M., Phil. Mag., **16**, 1933, p. 235, citat de [16].
20. Pielmier, H. W., J. Acoust. Soc. Am., **23**, 1951, p. 224, citat de [18].
21. Rayleigh, Lord, Phyl. Mag., **35**, 1963, p. 1387, citat de [14].
22. Houghton, G., J. Acoustical Soc. Amer., **35**, 1963, p. 1 387.

MARIA BĂLAN
MARIA MANEA
EUGEN DACIN

Utilizarea acizilor uzați, rezultați din procesul tehnologic al rafinăriilor, la prepararea coagulanților complecși

D.C. 541.18.041.8:665.6

The paper deals with an experimental study realting to the preparation of complex coagulants from wasted acids resulting from the refinery technological process and metallurgical slug and to their behaviour in surface water treatment. The way of preparing these coagulants on laboratory-and industrial scale as well as their efficiency as compared with the classical coagulants and with those prepared from technological sulphuric acid is described and the advantages resulting from their use are pointed out.

It has been found that the efficiency of surface water treatment with complex coagulants was similar to that obtained by using classical coagulants. Besides, the cost of the chemicals used for treating the waters with complex coagulants was much lower than that of treatments with classical coagulants.

Din procesul tehnologic al rafinăriilor rezultă cantități importante de acizi uzați de diferite concentrații. Evacuarea lor direct în emisar nu este posibilă, deoarece acizii conduc la distrugerea faunei și florei acvatice, la degradarea construcțiilor hidraulice de pe emisar, stînjenesc folosirea apei pentru agrement, pentru alimentări cu apă industrială etc. Din aceste motive, apele care conțin acizi uzați sînt neutralizate înainte de a fi evacuate în emisar, pentru aceasta rafinăriile consumînd zilnic cantități importante de chimicale, manoperă, în afară de sumele investite pentru instalația de tratare și întreținere [1]. Aceste cheltuieli ar putea fi evitate, dacă rafinăriile ar da o întrebuințare utilă acestor acizi uzați, cum ar fi, de exemplu, folosirea lor ca materie primă la prepararea coagulanților complecși de tip T.I., cu ajutorul cărora se pot limpezi apele reziduale ale rafinăriilor, precum și apele de suprafață, folosite în scopuri industriale.

Coagulanții T.I. se pot prepara din diverse deșeuri de zgură metalurgică, cenușă zburătoare de la C.E.T., zgură de la fabricarea aluminiului, de la arderea cărbunilor, etc., care sînt tratate cu acizi minerali diluați. Prepararea lor se bazează pe reacția de solubilizare parțială a reziduurilor enumerate în soluții diluate de acizi minerali; astfel se obțin soluții acide de săruri de aluminiu, fier, mangan etc. și acid silicic (parte solvit, parte coloidal), care acționează ca accelerator de coagulare [1, 2, 4].

1. Experimentări

S-au făcut încercări de preparare a coagulanților T.I. atît în laborator, cît și la scară industrială, din zgură metalurgică (tabela 1), acid sulfuric tehnic și acizi uzați, rezultați din procesul tehnologic al rafinăriei (tabela 2).

Tehnologia de preparare a coagulanților T.I. practic a constat din tratarea zgurelor metalurgice, de granulație $\varnothing = 3$ mm, cu acizi minerali diluați 10%. Proporția în greutate a părților componente a fost: nouă părți apă, o parte acid și o parte zgură. Amestecul s-a agitat pînă cînd concentrația acidului liber a scăzut în jurul valorii de 2%. Coagulantul astfel preparat s-a lăsat la decantat 60 min, după care partea limpezită a fost sifonată.

Agitarea amestecului în condiții de laborator a fost realizată cu ajutorul aerului, aburului și cu agitatoare mecanice, iar pentru experimentările la scară industrială s-au folosit numai aerul și aburul.

1. Experimentări în laborator

Încercările de preparare a coagulantului T.I. în laborator s-au făcut cu acid sulfuric tehnic, în comparație cu acizii uzați, impurificați cu 1% alcool butilic și 0,008% produse petroliere. Acizii uzați au avut o concentrație medie în acid sulfuric de 25% (tabela 2). Prepararea coagulanților a fost realizată în vase de sticlă de 1500 cm³, în care s-au introdus 1000 cm³ acid 10% și 100 g zgură.

În tabela 3 se pot urmări modul și timpul de tratare, acizii folosiți la preparare, volumul de coagulant obținut din 1000 cm³ acid diluat, precum și reziduul rămas după decantare.

În tabela 4 se prezintă compoziția chimică a coagulanților T.I. preparați în laborator din zgură metalurgică tratată cu acid sulfuric tehnic și acid sulfuric

Tabela 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ZGURELOR METALURGICE

Zgură metalurgică, data recoltării	Compoziția chimică a zgurelor, %					
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MnO	S
5. I. 1973	42,57	7,28	7,88	36,68	0,79	0,53
12. II. 1973	48,24	1,53	9,0	39,43	1,49	0,37
15. III. 1973	43,60	6,45	8,02	35,40	1,36	0,33
30. III. 1973	46,71	7,12	8,17	37,20	1,18	0,43
31. III. 1973	46,43	1,42	8,58	38,13	1,21	0,50

Tabela 2

ACIZII FOLOSIȚI LA PREPARAREA COAGULANTULUI T.I.

Felul acidului	Concentrația acidului, %	Conținut de:	
		alcool butilic, %	produse petroliere, %
Acid sulfuric tehnic	98,0	—	—
Acid sulfuric tehnic	97,3	—	—
Acid sulfuric uzat	32,0	0,96	0,00632
Acid sulfuric uzat	27,4	1,10	0,00781
Acid sulfuric uzat	22,4	0,98	0,0090
Acid sulfuric uzat	19,6	1,10	0,0086

uzat. Din compararea datelor s-a tras concluzia că acidul uzat poate înlocui acidul sulfuric tehnic folosit în prepararea coagulantului T.I. De asemenea, se poate afirma că impuritățile aflate în acidul uzat nu prezintă dificultăți la preparare, deoarece alcoolul butilic se degajă în timpul preparării, iar produsele petroliere sînt în cantități infime.

S-au făcut încercări de tratareîn laborator a apelor de suprafață recoltate din rîul Prahova cu coagulanți T. I. obținuți din acizi uzați și din acid sulfuric tehnic, în comparație cu sulfatul de aluminiu plus Nalcolyte, coagulant care în momentul de față se folosește la tratarea apelor de suprafață. Apele care au fost supuse tratării au avut o încărcare în suspensii cuprinsă între 240 și 1 100 mg/l. Prin tratare cu coagulant T. I. obținut din acid uzat s-a ajuns la un randament de limpezire de 99%, randament obținut și prin tratarea cu coagulant T.I. obținut din acid sulfuric tehnic cît și prin tratare cu sulfat de aluminiu plus Nalcolyte.

2. Experimentări industriale

În urma acestor concluzii s-a trecut la experimentarea preparării industriale a coagulantului T.I, din zgură metalurgică și acid uzat rezultat din procesul tehnologic al rafinăriei, și la experimentarea industrială a tratării apelor de suprafață Prahova, folosite în scopuri industriale.

Experimentarea preparării industriale a fost realizată într-un vas de reacție căptușit cu plumb, cu o capacitate de 5,4 m^3. Vasul de reacție a fost amplasat în apropierea sursei de acizi uzați. Agitarea a fost realizată cu ajutorul aerului și aburului, care s-au introdus la partea de jos a vasului prin conducte de plumb, perforate și îndoite în spirală.

Materia primă din care s-a experimentat prepararea industrială a coagulantului T.I. au fost zgura meta-

Tabela 3

COAGULANȚI OBȚINUȚI ÎN LABORATOR DIN ZGURĂ METALURGICĂ ȘI ACIZI DILUAȚI

Nr. crt.	Acidul folosit		Modul de tratare	Proporția de reactanți, g. zgură / 1 l acid diluat	Durata de tratare, h	Acid remanent după tratare, %	Reziduu rămas din 100 g zgură g	Volum rămas din 1000 ml acid, ml	Observații
	felul acidului	concentrația, %							
1.	H_2SO_4 tehn.	9,6	Agit. cu aer	100	6,0	2,1	79,6	690	Agit. în pîlnie
2.	H_2SO_4 tehn.	9,6	Agit. cu abur	100	1,5	1,9	80,0	710	Agit. în pahar
3.	H_2SO_4 tehn.	9,8	Agit. cu abur	100	1,5	1,9	76,7	702	Agit. în pahar
4.	H_2SO_4 uzat	10,2	Agit. cu aer	100	6,0	2,0	79,2	696	Agit. în pîlnie
5.	H_2SO_4 uzat	10,2	Agit. cu aer	100	6,0	1,98	78,6	700	Agit. în pîlnie
6.	H_2SO_4 uzat	9,8	Agit. cu abur	100	2,0	1,66	80,6	690	Agit. în pahar
7.	H_2SO_4 uzat	9,6	Agit. cu abur	100	1,5	1,95	76,9	700	Agit. în pahar
8.	H_2SO_4 uzat	9,8	Agit. mecanică	100	3,0	1,86	79,2	700	Agit. în pahar
9.	H_2SO_4 uzat	9,8	Agit. mecanică	100	6,0	2,0	79,2	700	Agit. în pahar
10.	H_2SO_4 tehn.	9,6	Agit. cu aer	100	6,0	1,98	78,6	700	Agit. în pîlnie
11.	H_2SO_4 uzat	9,6	Agit. cu abur	100	2	1,66	80,6	690	Agit. în pahar
12.	H_2SO_4 uzat	9,8	Agit. cu abur	100	1,5	1,9	76,7	702	Agit. în pahar

Tabela 4

COMPOZIȚIA CHIMCĂ A COAGULANȚILOR PREPARAȚI ÎN LABORATOR

Nr. crt.	Coagulant T. I.	Modul de obținere	g/100 ml soluție				
			H_4SiO_4	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$CaSO_4$	$MnSO_4$
1.	Zgură metalurgică cu H_2SO_4 tehnic 9,8%	Agitare 1,5 h cu abur	2,22	0,22	4,77	0,26	0,23
2.	Zgură metalurgică cu H_2SO_4 tehnic 9,6%	Agitare 1,5 h cu abur	2,016	0,38	5,20	0,29	0,28
3.	Zgură metalurgică cu H_2SO_4 uzat 9,8%	Agitare 1,5 h cu aer + abur	2,192	0,263	4,70	0,26	0,28
4.	Zgură metalurgică cu H_2SO_4 uzat 9,6%	Agitare 1,5 h cu aer + abur	2,08	0,43	4,77	0,29	0,256
5.	Zgură metalurgică cu H_2SO_4 uzat 10,2%	Agitare 5 h cu aer	4,20	0,174	4,10	0,36	0,213
6.	Zgură metalurgică cu H_2SO_4 uzat 10,2%	Agitare 5 h cu aer	2,90	0,38	4,70	0,24	0,23

Tabela 5

SCĂDEREA ACIDULUI REMANENT ÎN TIMPUL PREPARĂRII COAGULANTULUI T.I. EXPERIMENTAREA INDUSTRIALĂ

Timpul de reacție, h	Acid remanent, %			
	șarja I.	șarja II.	șarja III.	șarja IV.
1	7,6	7,3	7,9	7,4
2	6,2	6	—	—
3	5,4	5,2	—	—
4	4,8	4,5	—	4,5
5	3,8	3,6	—	—
6	3,5	3,2	3,8	—
7	3,0	2,8	—	—
8	2,5	2,2	—	2,5
9	2,2	2,0	—	—
10	2,0	1,8	2,1	2,05

Tabela 6

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A COAGULANȚILOR T.I. OBȚINUȚI INDUSTRIAL ÎN COMPARAȚIE CU CEI OBȚINUȚI ÎN LABORATOR

Indicatori	Coagulant T.I. obținut					
	laborator, g/l	industrial g/l				
		șarja I	șarja II	șarja III	șarja IV	media
SiO_2	22,2	9,3	17,6	6,4	7,2	10,1
Fe_2O_3	4,0	5,2	9,2	6,5	7,1	7,0
Al_2O_3	52,0	20,4	43,1	32,0	28,6	31,0
MnO	2,7	0,75	2,3	1,3	1,7	1,5

lurgică (poziția 4 și 5 din tabela 1) și acidul uzat (poziția 4, 5 și 6 din tabela 2).

Modul de preparare. S-a determinat mai întîi concentrația în acid sulfuric a acizilor uzați, s-au calculat cantitatea de acid necesară unei șarje și înălțimea necesară de acid uzat în vasul de reacție, apoi s-a diluat pînă la o concentrație de 10%, folosindu-se aerul pentru omogenizarea soluției.

Înainte de introducerea zgurei s-a dat drumul la aer și la abur, pentru evitarea pietrificării acesteia pe fundul vasului. S-a continuat agitarea pînă cînd concentrația acidului a scăzut la 2%. Scăderea acidului remanent în funcție de timpul de agitare este prezentată în tabela 5, din care se poate observa că pentru obținerea coagulantului T.I. industrial a fost necesar un timp de 8—10 ore. Făcînd o comparație cu timpul de reacție obținut în laborator, se observă o durată mai mare de reacție la coagulantul T.I. obținut la scară industrială, aceasta datorită faptului că în instalația de preparare improvizată nu s-au realizat

parametrii optimi de agitare cu ajutorul aerului.

S-au preparat patru şarje de coagulant, rezultînd un volum de aproximativ 10 m^3. La fiecare şarjă s-a determinat compoziţia chimică a coagulantului (tabela 6), care este apropiată de compoziţia coagulanţilor preparaţi în laborator.

În medie, substanţa activă conţinută într-un litru de coagulant T.I. preparat industrial este de 234,1 g/l, iar pe componente:

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$	202,6 g/l
$Mn\ SO_{4\cdot 7}\ H_2O$	3,3 g/l
$Si(OH)_4$	16,2 g/l
$Fe\ SO_{4\cdot 7}\ H_2O$	12,0 g/l

Cantitatea de coagulant obţinută din cele patru şarje a fost folosită la tratarea apelor de suprafaţă din rîul Prahova folosită în scopuri industriale pe un timp de 80 de ore, la un debit de 500 m^3/h, cu o încărcare în suspensii cuprinsă între 100 şi 1400 mg/l.

Prin tratarea apei de suprafaţă cu coagulant T.I. preparat prin experimentare industrială s-a ajuns la următoarele performanţe:

— reducerea suspensiilor din apa brută cu 98%;
— reducerea consumului chimic de oxigen (CCO.Cr.) cu peste 50%;
— reducerea durităţii cu 20%;
— reducerea alcalinităţii cu 10—15%;
— creşterea oxigenului dizolvat cu peste 10%;
— reducerea reziduului fix cu 10—15%.

Pe baza rezultatelor obţinute se poate afirma că coagulanţii T.I. prezintă avantaje, faţă de coagulanţii clasici, prin faptul că:

— materia primă o formează deşeurile care se găsesc în cantităţi practic nelimitate (zgură metalurgică, cenuşe C.E.T. etc.);
— se pot valorifica acizii uzaţi din rafinării şi din combinate petrochimice;
— rezultatele obţinute în limpezirea apelor impurificate sînt tot atît de bune ca cele tratate cu coagulanţi clasici;
— costul substanţelor chimice folosite la tratarea cu coagulanţi T.I. este mai scăzut decît al celor clasici, prin faptul că la prepararea lor se folosesc numai deşeuri;
— tratarea cu coagulant T.I. nu necesită acceleratori de coagulare, deoarece el însuşi este un coagulant complex, cu un procent ridicat de silice activată.

Concluzii

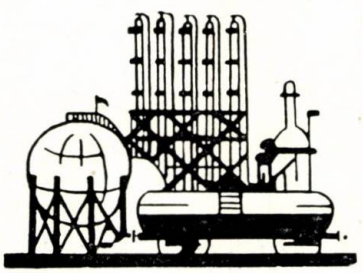
Din încercările efectuate atît în laborator, cît şi la scară industrială, se poate afirma că acidul uzat rezultat din rafinării se pretează fără dificultate la prepararea coagulantului T.I.

Prin folosirea acizilor uzaţi la prepararea coagulantului T.I. s-ar putea obţine economii importante, datorită faptului că:

— s-ar reduce cheltuielile necesare pentru neutralizarea cantităţilor mari de acizi uzaţi rezultaţi din rafinări, care se evacuează la canal;
— s-ar înlocui coagulanţii clasici folosiţi în rafinării pentru tratarea apelor de suprafaţă şi reziduale;
— s-ar înlătura consumul de acceleratori de coagulare folosiţi în asociaţie cu sulfatul de aluminiu.

Bibliografie

1. Negulescu, Gh. M. Epurarea apelor uzate industriale, Ed. tehnică 1968
2. * * * Brevet R.S.R. 2226/41327, 1969.
3. Ionescu, T., Ivanovici, P., Sbîrcea, I. şi Soldea, V., Industria Alimentară, nr. 3, 1966, p. 121.
4. Ionescu, T., Constantinescu, S. şi Sbîrcea, I. Contribuţii la tratarea apei din Dîmboviţa şi Argeş, Lucrările celui de la 39-lea Congres internaţional de chimie industrială, 1, 1970, p. 4, 63.



GYÖRGY LIPTAY*

Metodele termoanalitice și aplicarea lor

Majoritatea substanțelor suferă transformări fizico-chimice sub influența temperaturii. Aceste transformări termice, în condiții experimentale cunoscute sînt specifice pentru substanța respectivă și pot fi folosite la analiza calitativă și cantitativă a substanțelor.

Aparatura și principiile metodelor termoanalitice sînt de mult timp cunoscute, totuși pînă în 1950 aplicarea lor a fost restrînsă. Pînă în anul 1950 au apărut în total 350 de publicații din domeniul analizei termice diferențiale, între 1950 și 1957, circa 1200 de lucrări, iar în zilele noastre numărul publicațiilor din acest domeniu al chimiei termoanalitice este de 2000—3000 pe an. Prima revistă internațională „Journal of Thermal Analysis" a fost fondată și editată în Ungaria în anul 1969. Ea a fost urmată în 1970 de revista americană „Thermochimica Acta", iar ulterior a apărut și o revistă de rezumate cu titlul „Thermal Analysis Abstracts" (1972). Caracteristicile termoanalitice ale diferitelor substanțe sînt prezentate în colecția „Atlas of Thermoanalytical Curves", care apare periodic [1, 2].

Transformările fizico-chimice ale substanțelor, determinate de creșterea temperaturii, pot fi urmărite prin măsurarea diferiților parametri caracteristici ai acestora, conform tabelei 1.

Metodele cele mai des folosite sînt metoda termogravimetrică TG și analiza termică diferențială ATD. Aceste două metode, precum și derivarea curbei TG sînt reunite în aparatul denumit derivatograf (fig. 1),

Tabela 1
SCHIMBĂRI DE PROPRIETATE

	Proprietate măsurată	Metodă	Prescurtare	Fenomen: fizic	Fenomen: chimic
Fără material de referință					
	Greutate	Termogravimetrie	TG	−	++
Gaz evoluat	Volum	Gazvolumetrie	GEA	−	+
Gaz evoluat	Presiune	Gazmanometrie	−	−	+
Gaz evoluat	Conductibilitate termică	Analiză prin evoluție de gaz	EGA	−	+
Gaz evoluat	Titrare	Titrare continuă		−	++
Gaz evoluat	Spectrometrie de masă	Spectrometrie de masă termoanalitică	MS	−	+
Gaz evoluat	Spectru IR			−	++
	Volum	Dilatometrie	TD	+	+
	Susceptibilitate magnetică	Termomagnetometrie	TM	(+)	(+)
	Conductibilitate termică	Analiză electrotermică	ETA	+	+
Optica	Vizual	Termomicroscopie		+	(+)
Optica	Spectru de reflexie	Spectrometrie de reflexie	RS	(+)	(+)
Optica		Spectrometrie de reflexie dinamică	DRS	+	++
Optica	Röntgen	Termoröntgenometrie		++	++
Față de material de referință					
		Analiză termică diferențială	ATD	++	++
		Calorimetrie diferențială scanning	DSC	++	++
		Dilatometrie	TD	+	+

− Nu se poate pune în evidență; (+) eventual se poate pune în evidență; + se poate pune în evidență; ++ se poate valorifica pentru determinări analitice cantitative.

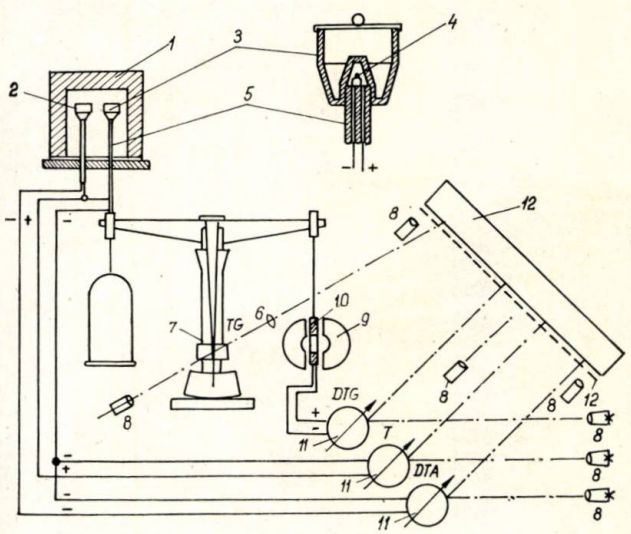


Fig. 1. Principiul derivatografului Paulik-Paulik-Erdey:
1 — cuptor; *2* — material de referință; *3* — proba de analizat; *4* — termoelement; *5* — tijă din porțelan; *6* — lentilă optică; *7* — orificiu; *8* — lampă; *9* — magnet; *10* — bobină; *11* — galvanometru; *12* — hîrtie fotografică pentru înregistrare.

* Institutul politehnic, Budapesta, Gellért Tèr 1—5. [29]

care a fost realizat de către Paulik, Paulik şi Erdey [3, 4] între anii 1955 şi 1958.

Astfel, lucrînd în aceleaşi condiţii experimentale, curbele TG, DTG şi ATD sînt comparabile, fapt care uşurează analiza datelor experimentale termoanalitice.

Din analiza curbei TG se pot trage următoarele concluzii:

1. Se poate determina pînă la ce temperatură este stabilă substanţa respectivă; la ce temperatură începe să se descompună; la ce temperatură se termină reacţia de descompunere termică;

2. Din modificarea greutăţii şi scăderea greutăţii stoechiometrice se poate calcula stoechiometria descompunerii, precum şi gradul de impurificare al substanţei;

3. Se poate constata dacă în procesul descompunerii există vreun produs intermediar: la ce temperatură apare aceasta, în ce interval de temperatură este stabil, respectiv dacă se poate separa.

Din analiza curbei DTG (fiind derivata curbei TG), se poate interpreta mai uşor curba de bază TG. Cu ajutorul ei se pot deosebi şi separa reacţiile foarte apropiate, care pe curba TG nu se diferenţiază.

Din analiza curbei ATD se pot determina sensul variaţiilor de entalpie, modul şi temperatura caracteristică a transformărilor. Ea indică toate fenomenele care se petrec în probă, în timpul încălzirii

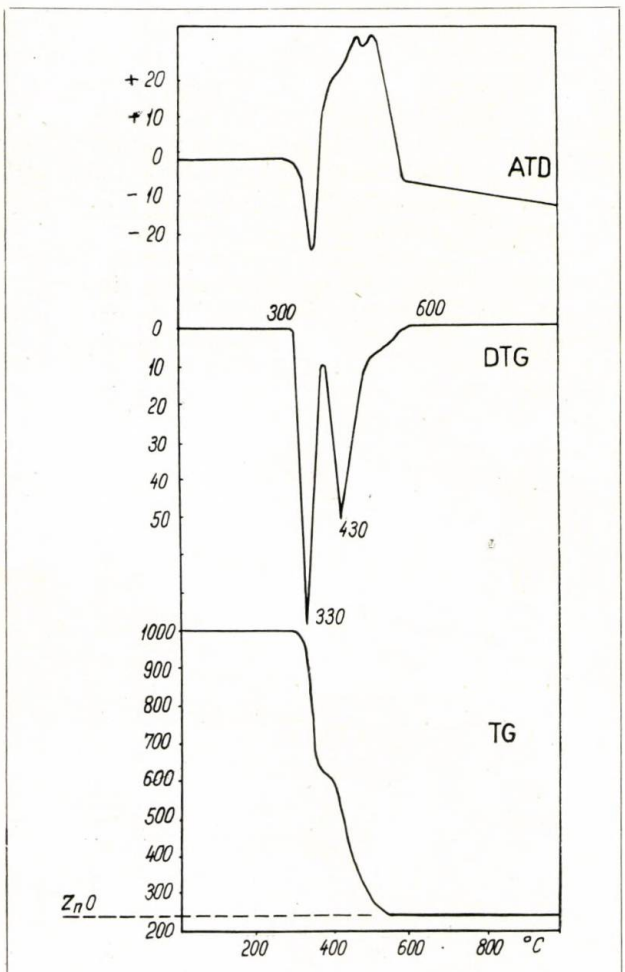


Fig. 2. Derivatograma antranilatului de zinc.

Tabela 2

PROCESE FIZICE ŞI CHIMICE IDENTIFICABILE PRIN METODELE TG ŞI ATD

	Endoterm	Exoterm	Greutate constantă	Greutatea creşte	Greutatea scade
Transformare de fază	×	×	×		
Topire	×		×		
Evaporare, sublimare	×				×
Adsorbţie		×		×	
Desorbţie	×				×
Absorbţie	×			×	
Chemisorbţie		×		×	
Desolvatare-dehidratare	×				×
Disociere termică	×				×
Descompunere (termoliză)	×	×			×
Descompunere oxidativă		×		×	×
Reducere	×				×
Interacţiune solid-solid	×		×		×

şi care nu apar pe curba TG şi DTG din cauză că nu sînt legate de schimbarea greutăţii probei. De exemplu: transformări polimorfe, topire etc.

Atît metoda TG, cît şi ATD pot fi folosite pentru calcule cinetice. Fenomenele care determină modificările ce apar în curbele TG şi ATD sînt cuprinse în tabela 2.

În continuare sînt prezentate cîteva domenii de aplicare şi rezultatele obţinute în cadrul cercetărilor noastre.

În analiza gravimetrică prezintă o importanţă deosebită tratamentul termic al precipitatelor. Cu toate că Duval şi colab. [5]. au obţinut numeroase rezultate în acest sens, domeniul a meritat o şi mai detaliată aprofundare. Noi am studiat atît natura proceselor de descompunere, cît şi variaţiile de entalpie. Rezultatele cercetărilor noastre sînt cuprinse în tratatul regretatului profesor Erdey „Metode gravimetrice de analiză chimică", apărut în limbile maghiară, engleză şi germană [6].

Cu ajutorul metodelor termoanalitice am determinat în numeroase cazuri domeniul optim de temperatură pentru efectuarea tratamentului termic (calcinarea precipitatului) respectiv, am delimitat intervalele de temperatură pentru care precipitatele nu mai suferă transformări. În cazul antranilatului de zinc, ionii Zn^{2+} formează cu acidul antranilic, un inel hexagonal chelatic, compus, deosebit de stabil, insolubil în apă. Din derivatogramă (fig. 2) se observă că precipitatul este stabil pînă la circa 300°C, fapt ce poate fi valorificat şi la determinările gravimetrice. Adesea însă, excesul de acid antranilic coprecipită cu antranilatul de zinc. Printr-un tratament termic la 150°C, acidul antranilic coprecipitat sublimă, în timp ce compoziţia antranilatului de zinc stoechiometric rămîne neschimbată [7].

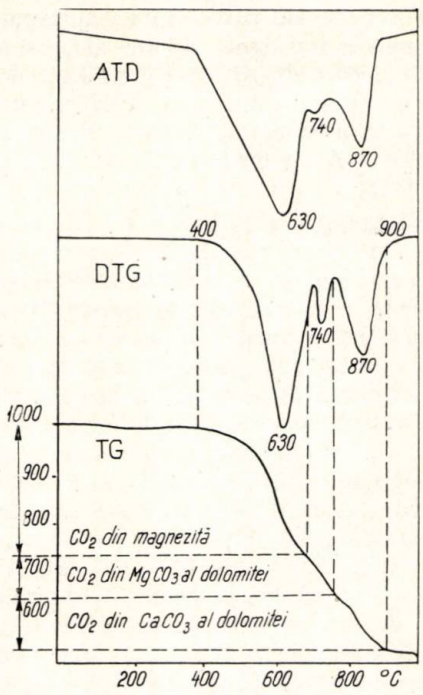


Fig. 3. Derivatograma dolomitei.

Două lucrări despre proprietăţile precipitatelor analitice [8, 9] au fost publicate ca rezultat al colaborării între catedra noastră şi cercetători din Timişoara.

Metodele termice pot fi folosite şi în scopuri pur analitice, în special pentru determinarea compoziţiei mineralelor, problemă ce prezintă greutăţi prin celelalte metode analitice sau este chiar nerezolvabilă. Metoda s-a arătat deosebit de indicată la studiul componenţilor mineralogici ai bauxitei (hidrargilit, böhmit, diaspor, goetit) rezultatele fiind valorificate în procese tehnologice. O parte din impurităţile bauxitei pot fi puse în evidenţă cu ajutorul derivatografului, de ex. conţinutul de calcit [10] din cantitatea de bioxid de carbon eliminat.

De asemenea, a fost posibilă elaborarea unei metode termoanalitice pentru determinarea conţinutului în pirită al bauxitei [11].

Identificarea magnezitei în prezenţa dolomitei, problemă nerezolvabilă cu metode chimice, devine posibilă prin analiza termică (fig. 3), deoarece descompunerea termică a magnezitei din dolomită are loc la altă temperatură, decît a magnezitei pure. Prin această metodă este posibilă şi determinarea cantitativă a conţinutului de magnezite din dolomite [12].

Analiza termică este aplicabilă şi pentru analize indirecte. Identificarea calciului, stronţiului şi bariului dintr-un amestec (altfel dificilă) poate fi efectuată după coprecipitarea sub formă de oxalat. Figura 4 arată derivatograma amestecului de oxalaţi [13]. Din cantităţile apei de cristalizare, a CO, a CO_2 şi a cantităţii de material iniţial se poate calcula procentajul componenţilor. Rezultatul poate fi calculat în patru moduri, depinzînd de eliminarea uneia din cele patru date. În studiile noastre, am constatat, că rezultatele cele mai precise se obţin în cazul neglijării degajării monoxidului de carbon. Am constatat de asemenea, că determinarea directă a CO_2 rezultat din descompunerea carbonatului de stronţiu încălzit pînă la 1200°C este mai precisă. În acest caz, eroarea determinării indirecte este minimă, dacă, pe lîngă cele două date directe se ia în consideraţie cantitatea iniţială de material [14].

Cu ajutorul metodelor termoanalitice se pot diferenţia atît apele de cristalizare legate cu forţe diferite, cît şi apa de cristalizare de apa adsorbită.

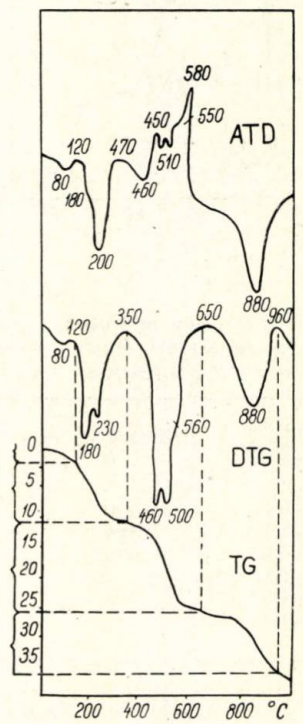


Fig. 4. Derivatograma amestecului de oxalaţi de calciu, stronţiu şi bariu.

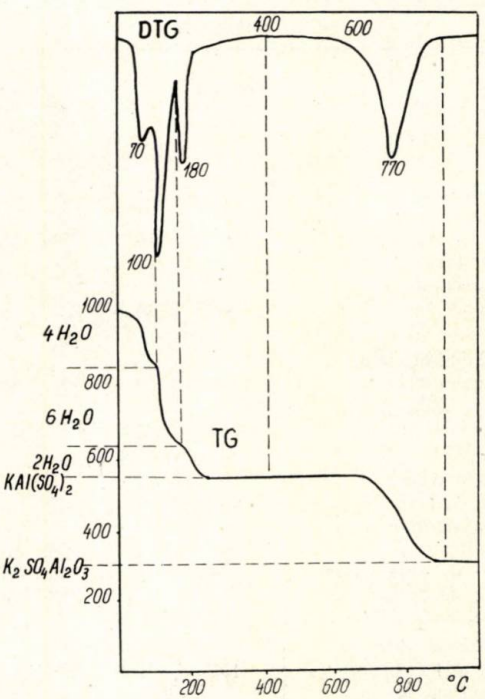


Fig. 5. Derivatograma alaunului de potasiu şi aluminiu.

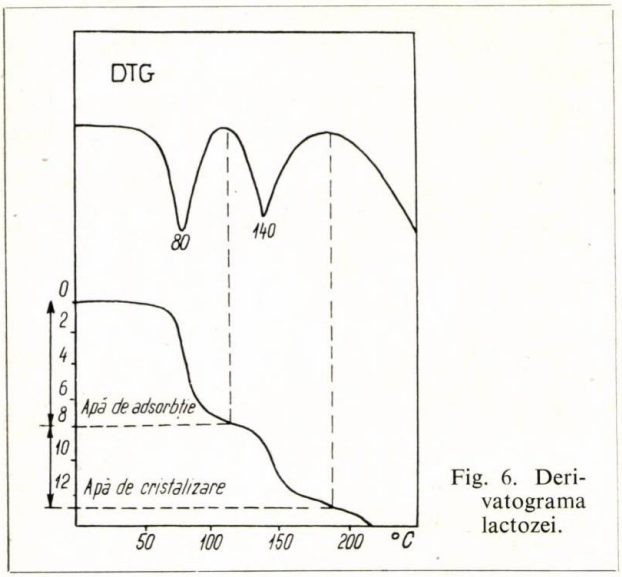


Fig. 6. Derivatograma lactozei.

Tabela 3

TEMPERATURILE PICURILOR DERIVATOGRAFICE ALE COMPLECȘILOR MICȘTI PIRIDIN-RODAMINĂ AI METALELOR DE TRANZIȚIE (CU O TEMPERATURĂ DE ÎNCĂLZIRE DE 10°/MINUT)

Atomul central	$MPy_4(SCN)_2$	$MPy_3(SCN)_2$	$MPy_2(SCN)_2$	$MPy(SCN)_2$
Ni(II)	190	—	280	—
Co(II)	180	210	270	370
Mn(II)	130	—	240	—
Zn(II)	—	—	280	—
Cd(II)	—	—	260	320
Cu(II)	—	—	200	—

Tabela 4

TEMPERATURILE DE TERMOLIZĂ ALE UNOR CHELAȚI-OXIMICI AI METALELOR DE TRANZIȚIE ȘI LOGARITMII CONSTANTELOR DE STABILITATE

Complex	Începutul termolizei °C	lg β_2	Mediul măsurătorilor de echilibru
Salicilaldoxima de cupru (II)	170	21,5	75% dioxan
Salicilaldoxima de fier (II)	190	16,7	75% dioxan
Salicilaldoxima de nichel (II)	240	14,3	75% dioxan
Nitrosalicilaldoxima de nichel (II)	185	23,5	75% dioxan
Nitrosalicilaldoxima de fier (II)	260	12,5	75% dioxan
Dimetilglioxima de cupru (II)	160	23,5	50% dioxan
Dimetilglioxima de nichel (II)	290	21,7	50% dioxan
Nioxima de cupru (II)	130	25,7	50% dioxan
Nioxima de nichel (II)	240	22,46	75% dioxan
Furildioxima de cupru (II)	190	18,6	75% dioxan
Furildioxima de nichel (II)	210	14,1	75% dioxan

Pe derivatograma $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (fig. 5) se observă 3 minime ale curbei DTG, corespunzătoare eliminării apei în trei trepte: 4 molecule, 6 și respectiv 2 molecule, legate diferit. Interpretarea acestui fapt experimental, ținînd cont și de alte rezultate, este posibilă în felul următor: 4 molecule de apă sînt legate de ionul K^+, 6 molecule de Al^{3+} și 2 molecule de SO_4^{2-} [15].

Prin încălzire, apa adsorbită se elimină la temperatură mai joasă decît apa de cristalizare. Acest fapt servește, de exemplu, la determinarea cantității de apă adsorbită de lactoză (fig. 6), întrucît aceasta prezintă importanță pentru capacitatea de pastilare a diverselor medicamente. Această capacitate de pastilare depinde numai de cantitatea de apă adsorbită [16].

Metodele termoanalitice pot fi folosite cu succes și pentru studiul compușilor complecși. Rezultatele noastre obținute în studiul complecșilor chelatici sînt prezentate în tabela 3: sînt date temperaturile la care începe descompunerea termică și logaritmii constantei de stabilitate a complexului [17]. Din tabelă se vede că la complecșii aceluiași ligand cu diferite metale constanta de stabilitate crește cu scăderea temperaturii de descompunere. Deci, creșterea forțelor de legătură coordinativă metal-atom donor este însoțită de scăderea stabilității termice a complexului. În sistemele studiate descompunerea termică începe deci nu cu desfacerea unei legături a inelului chelatic diferită de legătura coordinativă. Intensificarea legăturii coordinative (coordinarea mai puternică a perechii de electroni liberi ai atomului donor la atomul central) duce la slăbirea acelei legături a inelului chelatic care, la acțiunea temperaturii, se va desface prima. Pentru studiul proprietăților compușilor cu legătura coordinativă covalentă am examinat descompunerea termică a complecșilor micști piridină-sulfocianură [18—20]. Aceste substanțe au fost folosite pentru prima dată în scopuri analitice de către Spacu și Dick, iar lucrările lor au fost continuate de un colectiv clujean. Tabela 4 arată temperaturile caracteristice de descompunere a liganzilor bine definiți (în cazul nostru piridina). Se observă că stabilitatea termică a complecșilor crește o dată cu creșterea constantelor de echilibru. Aceasta se poate explica prin faptul că, sub influența temperaturii, prima legătură care se desface este cea dintre atomul central și azotul donor din piridină. Astfel, creșterea intensității legăturii — care corespunde creșterii constantei de stabilitate a complexului — este însoțită de creșterea stabilității termice.

E demn de amintit că în cadrul studiului cu derivatograful, a complecșilor micști ai piridinei, a fost posibilă prepararea unor compuși intermediari, prin întreruperea bruscă a încălzirii la o temperatură dată. Acești compuși intermediari ca de exemplu: $Ni(Py)_2(SCN)_2$, $Ni(Py)_2Cl_2$, $Ni(Py)Cl_2$, $Ni(Py)_2/_3Cl_2$ au fost studiați și prin alte metode obținînd informații prețioase asupra structurii lor.

Metoda derivatografică am aplicat-o cu succes pentru punerea în evidență a polimorfiei. Astfel, în timpul preparării semisintetice a estronei, la studiul produșilor de descompunere termică a Δ 1,4-androstadien-3,17-dionului, am examinat și proprietățile termoanalitice ale estronei. S-a constatat că, înaintea

temperaturii de topire, la 230°C, are loc o transformare ireversibilă, endotermă, fără variaţie de greutate (fig. 7). Am atribuit acest efect unei transformări polimorfe, ipoteză pe care am verificat-o prin spectrometrie optică, spectrofotometrie în infraroşu şi studii röntgenografice [21].

Derivatograful a fost utilizat pentru studiul fazelor staţionare ale cromatografiei în gaze. Pentru a determina limita superioară de temperatură în cazul cromatografiei în gaze cu încălzire programată, fazele staţionare au fost studiate cu ajutorul derivatografului, în condiţii experimentale identice. Datele obţinute prin metoda dinamică pot fi folosite, cu anumite restricţii, şi pentru coloane care funcţionează la temperatură constantă. De asemenea, metoda poate fi utilizată pentru determinarea gradului de umectare a umpluturii coloanei, respectiv a uzurii. O altă problemă a fost elucidarea interacţiunii presupuse între faza staţionară şi suport.

În figura 8 sînt reprezentate derivatogramele pentru: suport pur din celit *a*, fază staţionară pură de polietilenglicol *b* şi umplutură proaspătă de coloană *c*. Din diagramă se vede că descompunerea fazei staţionare pure decurge diferit de descompunerea umpluturii coloanei. Aceasta se explică prin aceea că faza staţionară se adsoarbe pe suprafaţa suportului, ceea ce determină eliminarea acesteia la o temperatură mai ridicată. Un efect opus îl are suprafaţa specifică

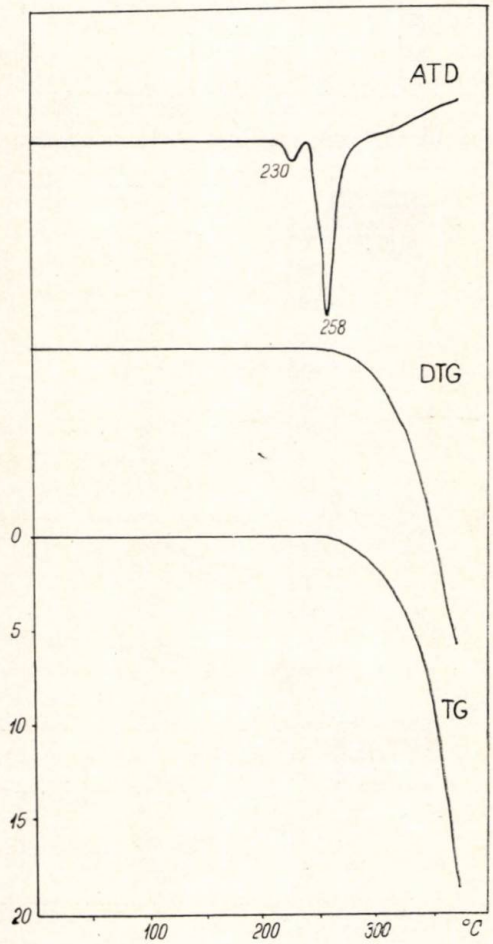


Fig. 7. Derivatograma estronei.

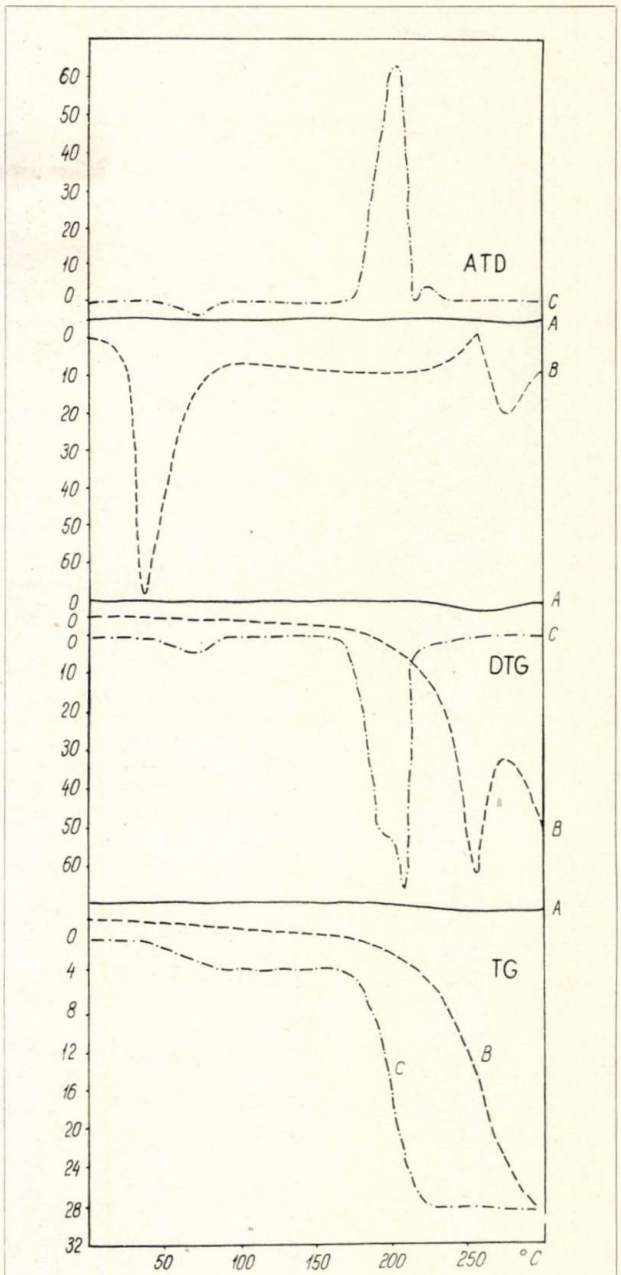


Fig. 8. Derivatograma unei coloane cromatografice: *a* — suport pur din celit; *b* — fază staţionară pură de polietilenglicol; *c* — umplutură proaspătă.

mare a suportului, care conferă o suprafaţă mai mare fazei staţionare, încît aceasta se elimină mai uşor din umplutură decît faza staţionară pură. Rezultanta acestor două efecte este măsurată cu ajutorul derivatografului, observîndu-se că predomină ultimul efect [22—23].

O problemă majoră a chimiei fizice a silicaţilor este clarificarea fenomenelor ce au loc în timpul prizei hidraulice a cimenturilor. Figura 9 prezintă derivatogramele probelor de ciment portland cu 30% apă, studiate la diferite intervale de timp, precum şi a probei menţinută la 100°C în atmosferă de vapori de apă. Unii componenţi ai cimenturilor hidrolizează sub acţiunea apei şi, pe lîngă diverşi hidrosilicaţi, apare o cantitate apreciabilă de hidroxid de calciu, care, în contact cu bioxidul de carbon din atmosferă,

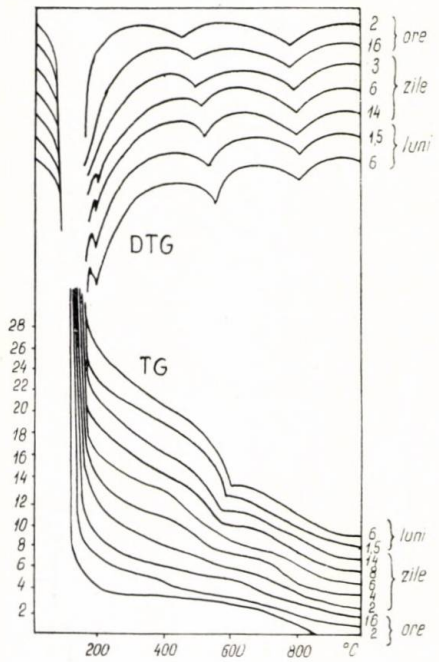


Fig. 9. Derivatograma cimentului portland cu 30% apă

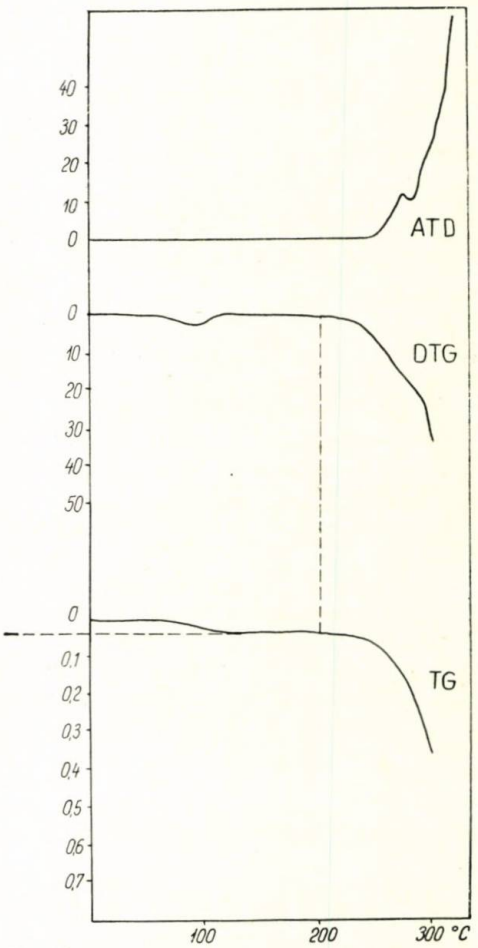


Fig. 10. Derivatograma unui conductor emailat.

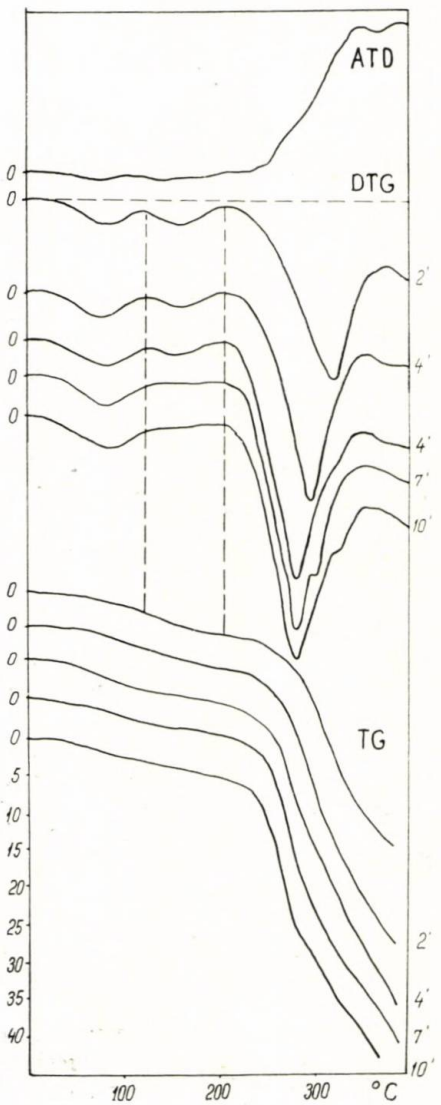


Fig. 11. Derivatograma pulberilor de bachelită supuse la timpi diferiți la presare.

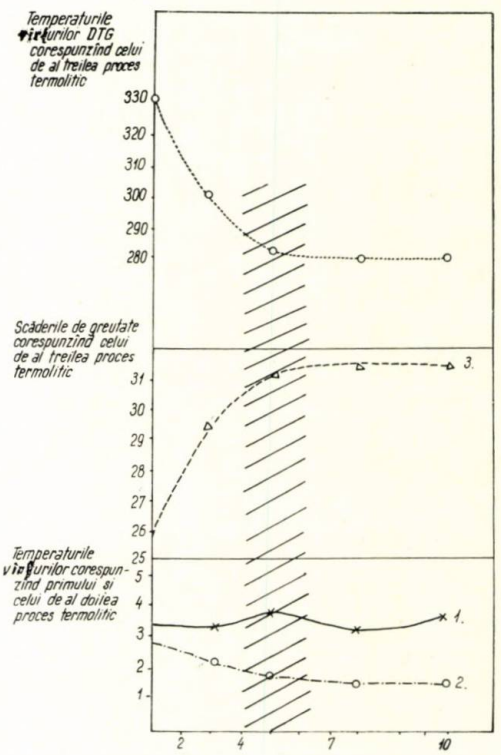


Fig. 12. Derivatograma pulberii de bachelită presată timp de patru minute.

trece parțial în carbonat de calciu. Din ceilalți componenți iau naștere hidrosilicați și hidroaluminați de compoziții diferite. Între 20—500°C se pot diferenția descompunerile termice ale sulfoaluminaților, ale etringitului și ale tobermoritului; între 500—600°C se elimină apa din hidroxidul de calciu. Peste 600°C se elimină apa de compoziție a unor hidrosilicați și aluminați, împreună cu CO_2 rezultat din descompunerea termică a calcitului apărut în urma depozitării.

Curbele de ATD concordă în general cu cele de DTG. Din creșterea cantităților de apă, legată de hidroxid de calciu și de calcit, precum și din deplasarea temperaturilor de descompunere spre temperaturi mai ridicate, se poate urmări viteza de priză a cimentului. Diferența între curbele probelor tratate în cele două moduri demonstrează că sub acțiunea vaporilor de apă la 100°C au loc alte procese de hidratare, decît la temperatura camerei, componența produșilor finali diferind de asemenea [24]. Metoda a fost aplicată și la studiul acceleratorilor pentru legarea cimentului, cît și a eficacității diferitelor procedee [25].

Un alt domeniu de utilizare a derivatografului îl constituie studiul materialelor electroizolante și al izolațiilor, de exemplu stabilitatea termică a conductorilor emailați. Determinarea stabilității termice și clasificarea materialelor electroizolante se face actual prin metode empirice, pe baza dependenței de temperatură a caracteristicilor electrice și mecanice.

În figura 10 se vede derivatograma unui conductor emailat din clasa termică *F* (155°C). Din derivatogramă se poate determina cantitatea de solvent rămas în email, precum și începutul descompunerii emailului. Aceasta permite corelarea începutului descompunerii termice cu clasificarea termică [26].

Metoda a fost utilizată și pentru urmărirea proceselor tehnologice ale materialelor izolante. Figura 11 arată derivatogramele pulberilor de bachelită presată timpi diferiți. Din figura 12 se observă că timpul de presare de 4 min este optim, deoarece după presarea de 4 min nu mai au loc modificări termice [27, 28].

În ultima vreme am folosit cu succes metoda și pentru studiul calculilor uretrali. Din analiza chimică rezultă numai prezența ionilor, respectiv a elementelor, în timp ce analiza derivatografică dă indicații asupra componenței cristaline a calculilor. Ca exemplu, în figura 13 se prezintă derivatogramele unui oxalat de calciu monohidrat p.a., și a unui calcul uretral compus din mono- și dihidrat de calciu. Oxalatul pur se descompune în modul cunoscut, în 3 trepte, în timp ce derivatograma calculului uretral este mai com-

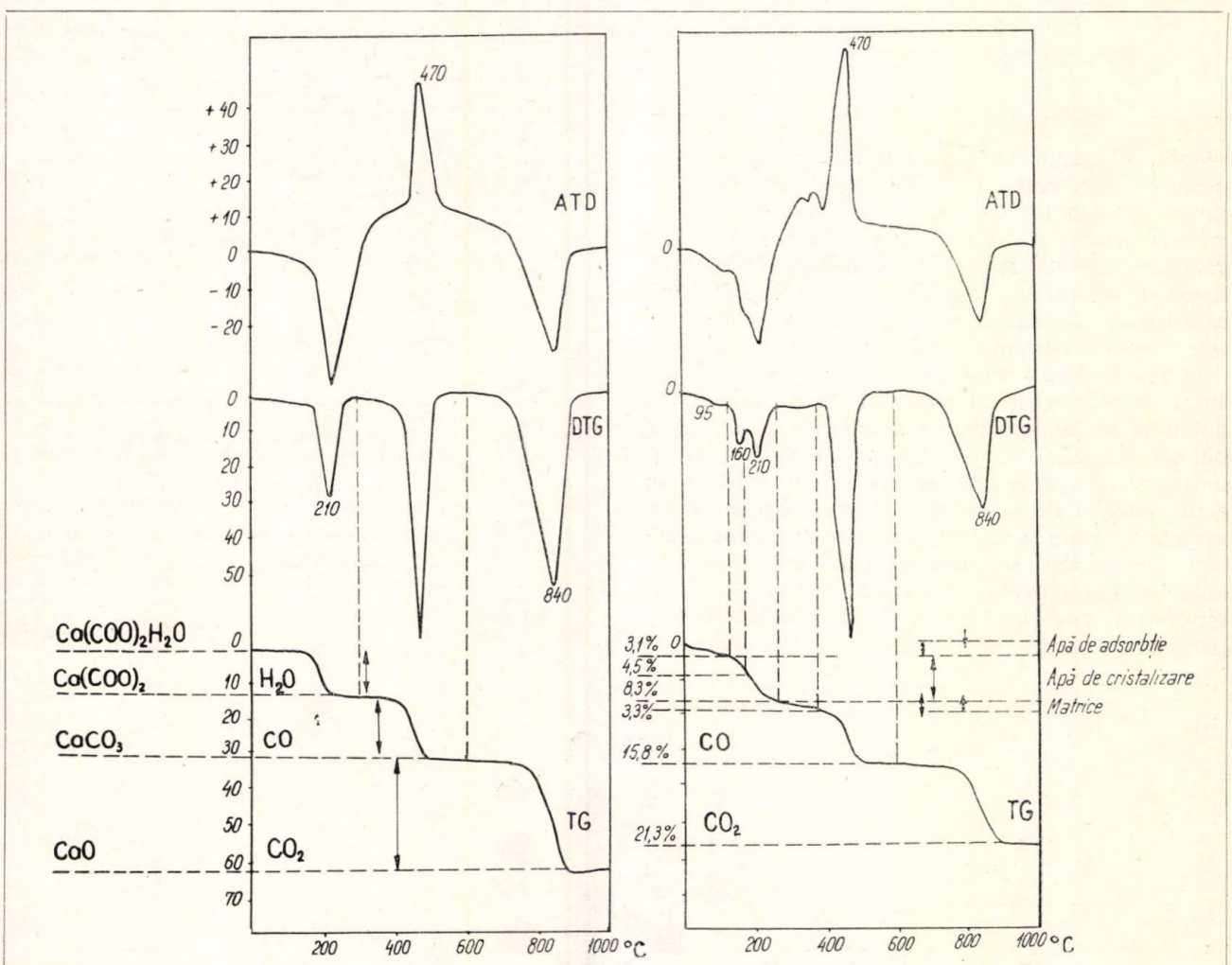


Fig. 13. Derivatograma unui calcul uretral și a oxalatului de calciu monohidratat.

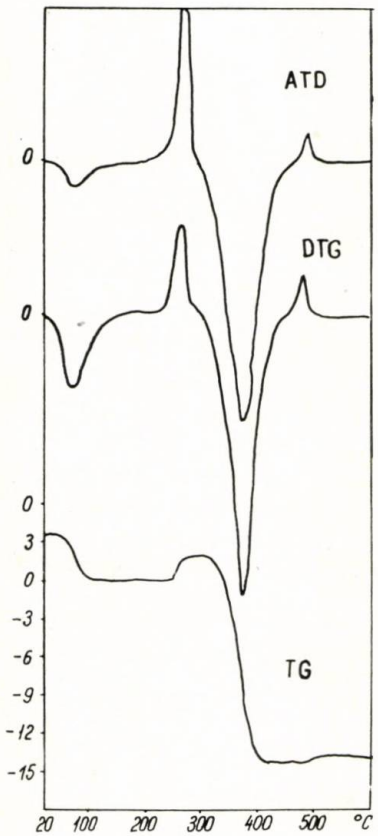


Fig. 14. Derivatograma catalizatorului obținut din aliaj de Ni–Mg tratat alcalin.

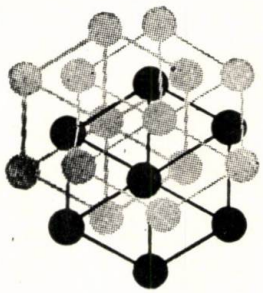
plicată. Cu ajutorul așa-numiților factori stoechiometrici, din curba DTG se poate calcula conținutul procentual de mono- și dihidrat, ceea ce nu este posibil cu suficientă exactitate prin metodele chimice. Acest rezultat este important pentru urologi, deoarece dihidratul, instabil, indică existența unui calcul recent format, în timp ce monohidratul singur este dovada existenței unui calcul vechi [29, 30].

O altă direcție a studiilor noastre a fost caracterizarea catalizatorilor cu structură de tip schelet. În figura 14 se prezintă derivatograma unui catalizator obținut din aliaj de Ni—Mg tratat alcalin. După îndepărtarea apei la 250° are loc oxidarea nichelului activ, însoțită de un efect exoterm. Hidroxidul de magneziu rămas în catalizator se descompune peste 300° iar la 450° se oxidează magneziul rămas în aliaj. Studiul a permis să se coreleze caracterul nepiroforic al catalizatorului cu oxidarea nichelului la o temperatură relativ ridicată, precum și cantitatea mai ridicată a hidroxizilor, în comparație cu catalizatorii clasici [31].

În afara exemplelor arătate mai sus, analiza termică se poate folosi cu succes în diverse domenii ca: fabricarea feritelor, [32] caracterizarea cărburilor, [33, 34] studiul hidroxizilor de aluminiu de pe suprafața foilor de aluminiu, [35] tehnologia de fabricare a acumulatorilor, [36] procese tehnologice din industria lemnului, [37] determinarea pentru scopuri arheologice a vîrstei tencuielilor, studiul proprietăților cauciucurilor siliconice.

Bibliografie

1. Liptay, G., „Atlas of Thermoanalytical Curves", **I**, Akademiai Kiado, Budapest, 1971.
2. Liptay, G. „Atlas of Thermoanalytical Curves", **II**, Akademiai Kiado, Budapest, 1973.
3. Paulik, F., Paulik, J. și Erdey, L. Z. anal. Chem., **160**, 1958 p. 241.
4. Paulik, F., Paulik, J. și Erdey, L. Talanta, **13**, 1966. 1405
5. Duval, C. „Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1963.
6. Erdey, L. „Gravimetric Analysis", Pergamon Press, Oxford, 1963.
7. Erdey, L. și Liptay, G. Periodica Polytech. Chem., **7**, 1963. p. 185
8. Ristici J., Gal, S. și Liptay, G., Periodica Polytech. Chem., **7**, 1963. p. 21.
9. Mihai, Fr. Nutin. R. și Liptay, G. Anal. Univ. Timișoara, Ser. Fiz. Chim., 7, (1969). 213
10. Paulik, F., Liptay, G. și Gal, S. Talanta, **10**, 1963. p. 551
11. Paulik, F., Erdey, L. și Gal, S. Bergakademie, **14**, 1962. p. 21
12. Paulik, F., Liptay G. și Erdey, L. Periodica Polytech. Chem., 7, 1963 p. 177.
13. Erdey, L., Paulik, F., Svehla, G. și Liptay, G. Z. anal. Chem., **182**, 1961 p. 329.
14. Erdey, L. Liptay, G., Svehla, G. și Paulik, F. Talanta **9**, 1962 p. 489.
15. Erdey, L., Paulik, F. și Paulik, J. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **10**, 61 p. 1956.
16. Paulik, F., Erdey, L. și Takacs, G. Z. anal. Chem., **169**, 1959. 19
17. Liptay, G., Papp-Molnar, E. și Burger, K. J. Inorg. Nuclear Chem., **31**, 1969 p. 247.
18. Liptay, G., Burger, K., Papp-Molnar, E., Szebeni, Sz., și Raff, F. J. Inorg. Nuclear Chem., **31**, 1969 p. 2359.
19. Liptay, G., Burger, K., Mocsari-Fülöp, E. și Porubszky, J. J. Thermal Anal., **2**, 1970 p. 25.
20. Burger, K., Liptay, B., Korecz, L. Kiraly, J. și Papp-Molnar, E. „Proc. 3rd. Symp. Coordination Chem.", Akademiai Kiade, vol. 1, Budapest, 1970, p. 465.
21. Erdey, L., Hegyaljai-Kiss, G., Liptay, G. și Erőss, K. Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., **46**, 1965 p. 373.
22. Liptay, G. și Takacs, J. J. Chromatog., **24**, 1966, p 22
23. Liptay, G., Bekassy, S, și Takacs, J. J. Chromatog., **34**, 1968 p. 1.
24. Paulik, F., Liptay, G. și Erdey, L. „First Intern. Thermal Anal. Conf.", Aberdeen, 1965, p. 267.
25. Tamas, F. și Liptay, G. „Proc. Eight. Conf. Silicate Ind.", Budapest, Akademiai Kiado, 1966, p. 299.
26. Nemeth, E. și Liptay, G. Wire Industry, **36**, 1969, p. 515
27. Liptay, G., David, P. și Erdey, L. Periodica Polytech. El., **8**, 1964 243.
28. Liptay, G., David, P. și Erdey, L. Periodica Polytech. El., **9**, 259 1965, p. 259.
29. Liptay, G. și Berenyi, M. Z. klin. Chem., **5**, 188 1967, p. 1.
30. Berenyi, M., Liptay, G. și Babics, A. Z. Urologie, **61**, 1968 p. 209.
31. Bekassy S. și Liptay, G. (sub.tipar).
32. Porubszky, I., Liptay, G. și Bakcsy, G. Periodica Polytech., **14**, 1970 p. 351.
33. Paulik, F. și Weltner, M. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **16**, 1958 p. 159.
34. Weltner, M. Brennstoff. Chem., **42**, 1961 p. 40.
35. Erdey, L. Kormany, T. și Gal, S. Z. anal. Chem., **200** 1964 p. 218.
36. Sors, L., Porubszky, I. și Liptay, G. Hung. Sci. Instr., (sub tipar).
37. Tomek, A., Liptay, G., Simon, J. și Erdey, L. Holz als Roh- und Werkstoff. **26**, 1968. p. 45

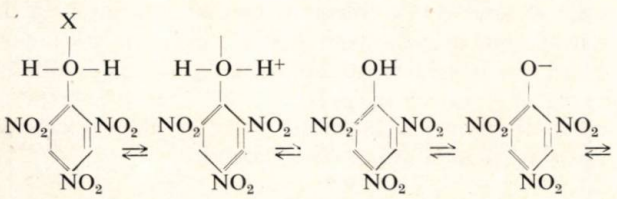


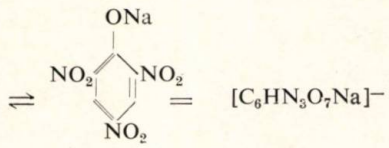
IOAN A. MOLNAR

Studiul spectrofotometric al 2,6-dinitro *p*-crezolului în funcție de *p*H

Într-o lucrare anterioară [1, 2] în urma unui studiu sistematic asupra modificărilor proprietăților acidului picric în funcție de *p*H, pe de o parte prin spectrofotometrie în U.V. și pe de altă parte prin determinarea solubilităților și a transportului electric, autorul a arătat că acidul picric în funcție de *p*H trece printr-o serie de modificări determinînd coeficienții de disociere ai modificărilor respective.

Acidul picric în funcție de *p*H trece printr-un număr de modificări care pot fi reprezentate în modul următor:



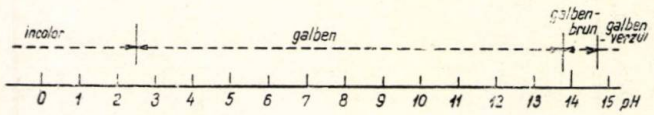


Acidul picric are un minimum de solubilitate la *p*H —0,1, corespunzînd punctului izoelectric și un alt minimum de solubilitate la *p*H 13,8 (NaOH) care corespunde unui minimum de disociere electrolitică fără schimbarea sensului de transport electric (punct izoelectric fictiv *p*H*if*) urmat de disocierea picratului de sodiu, care la rîndul lui se comportă ca un acid monovalent. Pentru a vedea dacă aceste modificări sînt particularități ale acidului picric sau sînt proprietăți generale ale nitrofenolilor, autorul a întreprins un studiu. În această lucrare se dau rezultatele obținute cu 2,6 dinitro-*p*-crezolul.

Studiul experimental

În studiul spectrofotometric s-a folosit tehnica stabilită de V l è s [3, 4] în care se folosește raportul φ al densităților optice pentru două lungimi de undă, reprezentat în funcție de *p*H. Determinări de *p*H s-au efectuat cu electrod de hidrogen pentru valorile inferioare de *p*H 1 și superioare de 9, iar în intervalul între 1 și 9 cu electrod de antimoniu. S-a lucrat în medii foarte concentrate de acid și de bază, valorile de *p*H fiind calculate din forță electromotrică a pilei de hidrogen.

Înainte de a începe studiul spectrofotometric propriu-zis, s-au urmărit modificările care pot fi observate vizibil, constatînd că 2,6 dinitro *p*-crezolul în funcție de *p*H trece prin următoarele forme colorate:



forma brună avînd maximum de intensitate în NaOH de 16% (*p*H măsurat 14,78).

În mediul alcalin 2,6 *p*-crezolul prezintă un minimum de solubilitate în NaOH 30% (*p*H măsurat 15,04).

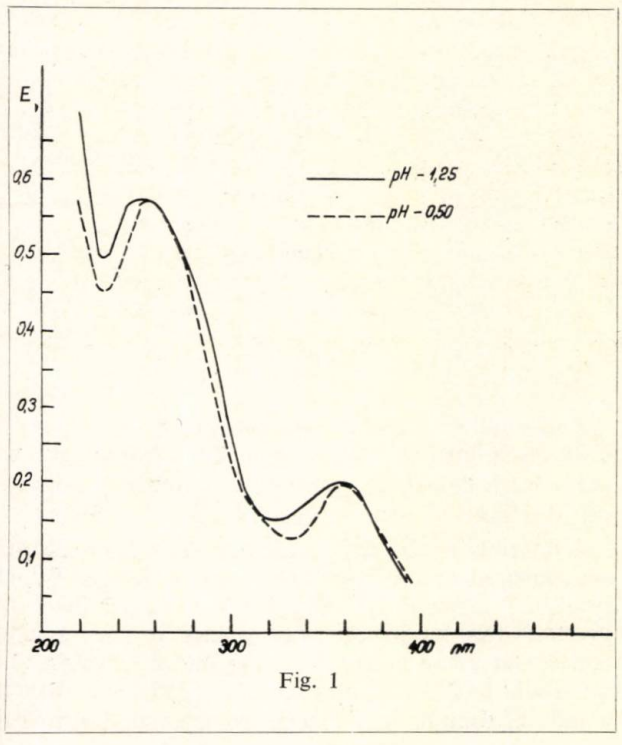


Fig. 1

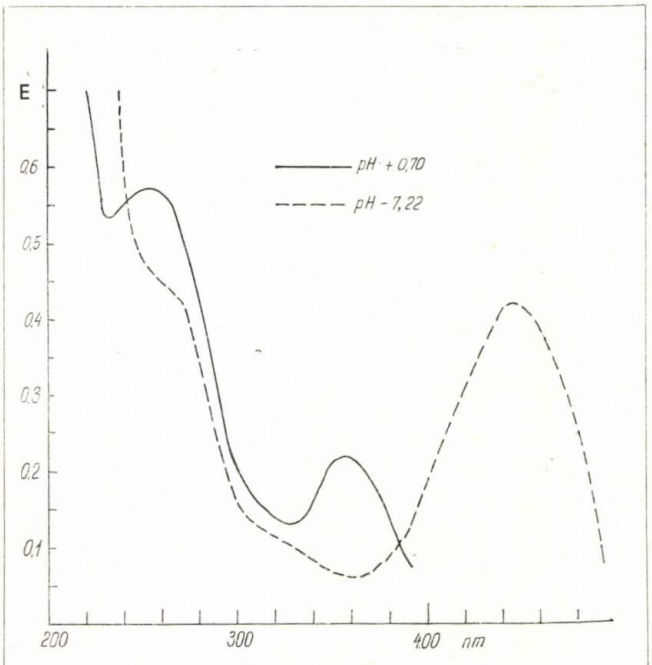


Fig. 2

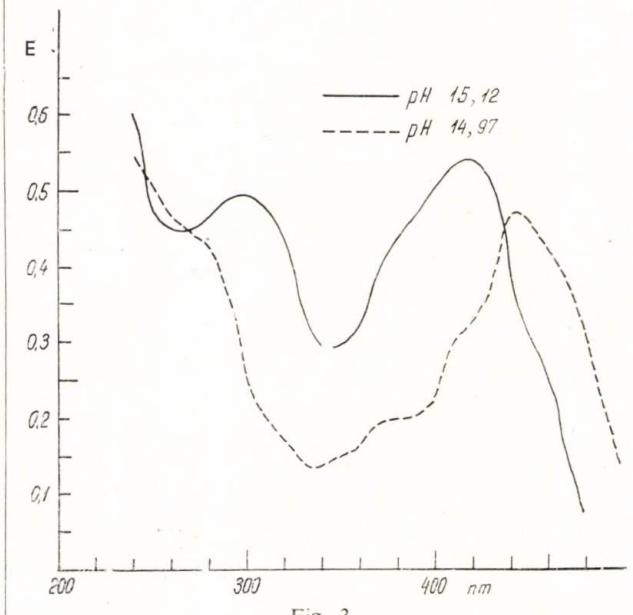


Fig. 3

Spectre în UV

Legea lui Beer pentru concentrații cuprinse între 5 și 40 mg la litru se verifică între 220 și 490 nm pentru toată scara de *p*H, cu condiția ca soluțiile de concentrații diferite să aibă același *p*H.

Urmărind modificările spectrale în funcție de *p*H s-a constatat că 2,6 dinitro *p*-crezolul în funcție de *p*H prezintă 6 forme diferite (fig. 1,2 și 3). Forma incoloră prezintă trei modificări: cea stabilă în mediu acid concentrat avînd o bandă cu maximum sub 220 nm, minimum la 232 nm, altă bandă la 250 nm și banda avînd maximum de extincție corespunzînd grupării NO_2 între 350—362 nm. Forma următoare care atinge concentrația maximă la *p*H —0,2 diferă de cea precedentă prin faptul că minimul la 232 nm are extincție mai mică, fapt caracteristic cationului funcției fenolice. Forma incoloră stabilă pînă la *p*H 2 nu are minimum la 232, ci un palier care se întinde pînă la 260 nm. Forma galbenă are o bandă sub 220 nm și una la 440 nm. Cea brună existentă într-o zonă restrînsă între *p*H 14—15 prezintă o bandă de absorbție cu maximum sub 240 nm un palier la 270 nm și o bandă la 440—450 nm. Forma galbenă verzuie stabilită în mediu foarte concentrat prezintă trei benzi de absorbție avînd maximum sub 240 nm, la 290—300 nm și 415 nm.

Modificările spectrale în mediu acid s-au observat la lungimi de undă mici între 220—260 nm, iar modificările spectrale observate în mediul alcalin sînt mai intense la lungimi de undă mai mari și în vizibil. Pentru acest motiv modificările spectrelor în funcție de *p*H au fost urmărite la două rapoarte φ de lungimi de undă: pentru *p*H între 1,2 și 2,5 la $\varphi = \frac{\varepsilon\ 235\ nm}{\varepsilon\ 260\ nm}$,

iar pentru *p*H între 2,0 și 15,2 la $\varphi = \frac{\varepsilon\ 440\ nm}{\varepsilon\ 310\ nm}$.

Rezultatele sînt redate în figurile 4 și 5. Pe baza acestor date experimentale folosind metodologia indicată de Vlès se pot calcula coeficienții de disociere *pK* corespunzător modificărilor spectrale observate. Modificările observate între *p*H 1,2 și 2,5 (fig. 3) corespund celor observate și la acidul picric și sînt cauzate de apariția cationului și sării de oxoniu.

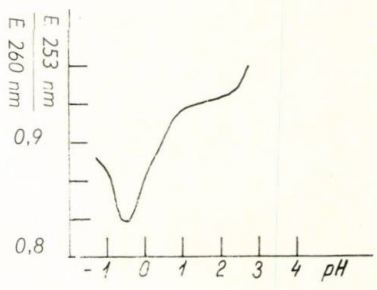


Fig. 4

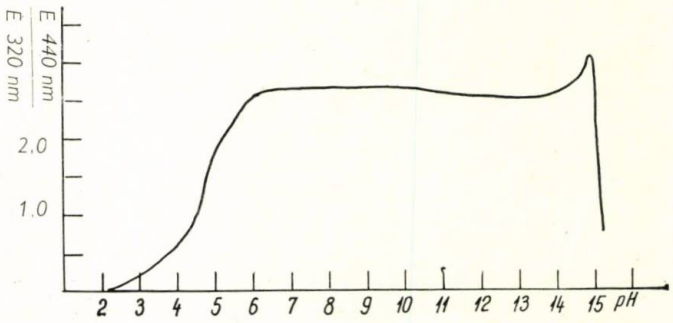
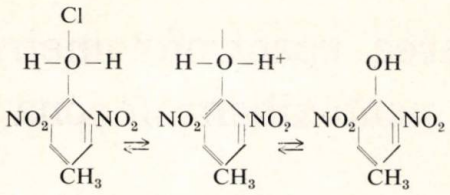
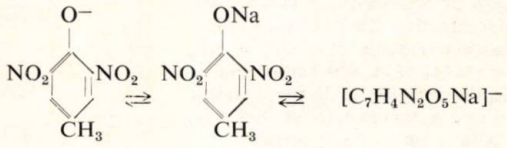


Fig. 5



avînd $pK_1 - 0,7$, $pK_2 - 0,3$

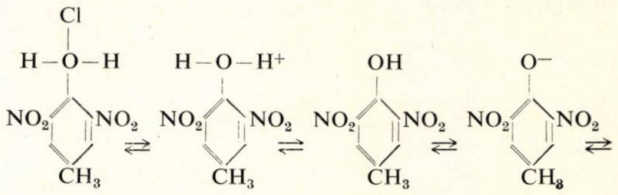
Modificarea observată între *p*H 2 și 4 corespunde trecerii formei incolore la forma galbenă și este o urmare a disocierii funcției fenolice avînd $pK_3 = 4,3$. Modificările observate în mediu alcalin între *p*H 14 și NaOH saturat sînt însoțite și de trecerea printr-un minimum de solubilitate, ceea ce corespunde apariției unei forme nedisociate, care prin mărirea *p*H-ului disociază din nou. Aceste forme au fost găsite și în cazul acidului picric și pot fi reprezentate în modul următor:



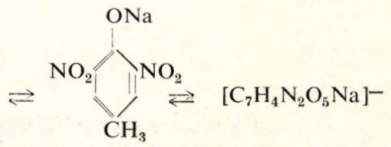
avînd pK_4 : 14,7 pK_5 : 15,3 și *p*H*if* 15,0.

Concluzii

În urma rezultatelor experimentale obținute s-a constatat că 2,6 dinitro *p*-crezolul în funcție de *p*H trece prin toate modificările succesive observate anterior și la acidul picric, putînd da pentru șirul de reacții aceeași interpretare ca și pentru acidul picric:



incolor incolor incolor galben



brun galben verzui

$pK_1 = -0,7$ $pK_2 = -0,3$ $pK_3 = 4,2$ $pK_4 = 14,7$
$pK_5 = 15,3$

putînd explica prin fenomene de disociere modificările observate.

Bibliografie

1. Molnar, I., C. R. Ac. Ac., **201** 1935, p. 59.
2. Molnar, I., Arch. Phys. Biol., **12** 1935, p. 289.
3. Vlès, F., Arch. Phys. Biol. **4** 1926, p. 221.
4. Vlès, F., Gex, M., Arch. Phys. Biol. **5** 1926, p. 62.

recenzie

Gmelin, HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 12, Perfluorhalogenorgano-Verbindungen, der Hauptgruppenelemente. Teil 2, Verbindungen von Schwefel (Fortsetzung), Selen, Telur. Gmelin, **Manual de chimie anorganică,** supliment la ediția a 8-a, vol. 12, Combinațiile perfluorhalogenorganice ale elementelor din grupele principale. Partea a 2-a. Combinații de sulf (urmare), seleniu, telur. Verlag Chemie-GmbH-Weinheim/ Bergstrasse, 1973, IV + 247 p, format 250×147 mm.

În acest volum, care reprezintă partea a 2-a a lucrării „Combinațiile perfluorhalogenorganice", sînt prezentate combinațiile de tip perfluorhalogenorgano-sulf (II) cu seleniu, bor, fosfor, arsen, antimoniu, siliciu și germaniu, precum și combinațiile perfluororganomercaptometalice. În continuare sînt descrise combinațiile 1,2-perfluororgano-sulf (IV) și perfluororgano-sulf (VI) ca, de exemplu, acizii sulfonici, sulfone, halogenuri de sulfonil. Ultimele două capitole se referă la combinațiile perfluorhalogenorganice cu seleniu și cu telur. Aspectele abordate la prezentarea acestor clase de compuși sînt: metodele de obținere, proprietățile fizice și comportarea chimică. Volumul cuprinde o anexă pentru partea I și partea a II-a, precum și un index de formule pentru aceste părți. Structura acestui volum și modul de prezentare sînt în concordanță cu volumul precedent (partea I). Bibliografia cuprinde indicații pînă la sfîrșitul anului 1971 și. în unele cazuri și din anul 1972.

GRIGORE POPA
VALERICĂ DUMITRESCU
NINA DUMITRESCU
BORBALA VEGH

Determinarea spectrofotometrică a Mo cu pentoxibenzofenona

D.C. 543.42.062:546.77

The reaction of Mo(VI) with pentaoxibenzophenone in slightly acid medium, pH = 5.6 has been spectrophotometrically studied. On the basis of this study, a spectrophotometric method for Mo(VI) determination in concentration limits of 0.2—16 μg Mo(VI)/cm³ has been worked out. The determination is made at a pH = 5.6, a wavelength of 410 nm, the molar absorption coefficient being of 15,800 l mol^{-1} cm^{-1}. The reaction of Mo(VI) with pentaoxibenzophenone in the presence of hydroxylamine hydrochlorate has also been studied. At a pH = 4.6 and a wavelength of 410 nm, the molar absorption coefficient was about 9,960 l mol^{-1} cm^{-1}. Molybdenum was determined with this reactant in a ferromolybdenum alloy after separating the iron by extraction. The determination error did not exceed 3%.

În mediu slab acid molibdenul interacționează cu reactivi organici ce conțin pe un ciclu aromatic două grupări hidroxilice vecine, formînd complecși colorați. În literatură se cunosc diverși reactivi organici din această clasă folosiți pentru determinarea molibdenului [1—5].

În lucrarea de față se studiază spectrofotometric reacția molibdenului cu 3, 4, 5, 3′, 4′-pentoxibenzofenonă (I). Se determină molibdenul dintr-un aliaj feromolibden.

Partea experimentală

Aparatura

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Beckman DB și un spectrofotometru V.S.U-2G Carl Zeiss—Jena, iar pH-ul s-a măsurat la un pH-metru MV-11 S Claman & Grahnert.

Reactivii folosiți

— Soluție alcoolică 0,2% de pentoxibenzofenonă. Reactivul s-a preparat dintr-o parte acid galic, o parte pirocatehină p.a. „BDH-Analar" și trei părți clorură de zinc anhidră p.a. „Merck" încălzite sub agitare continuă timp de o oră la 140 —145°C. Reactivul format purificat prin recristalizări repetate din apă în prezența cărbunelui animal (punctul de topire 266°C) este solubil în apă fiartă, alcool etilic, acetonă.

— Molibdat de amoniu p.a. „Merck". S-a determinat gravimetric titru cu oxină [6].

— S-au folosit soluții tampon acid acetic — acetat de sodiu după Walpole și soluții tampon după Britton-Robinson preparate prin amestecarea unor cantități diferite dintr-o soluție 0,04 M acid acetic 0,04 M acid fosforic și 0,04 M acid boric cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,2 M.

Studiul variației absorbției în funcție de lungimea de undă

În baloane cotate de 25 cm³ s-au pipetat 2 cm³ molibdat de amoniu cu un conținut de 100 μg Mo(VI)/cm³, 5 cm³ soluție tampon acid acetic — acetat de sodiu și 3 cm³ reactiv I și s-a adus la semn cu apă distilată. Pentru efectuarea determinărilor s-a utilizat o soluție martor fără molibden, preparată în mod analog. În figura 1 se reprezintă spectrul de absorbție al complexului Mo(VI) cu pentoxibenzofenonă la pH = 4,8, curba a și la pH = 5,6 curba b și spectrul de absorbție al soluțiilor martor la aceleași valori de pH, curba a' și b'.

Spectrul de absorbție în domeniul vizibil și ultraviolet al unei soluții diluate de reactivi (concentrație reactiv = $1 \cdot 10^{-4}$ M) și pH = 5,6 este reprezentat în figura 2. Din această figură se observă existența unui maxim de absorbție bine conturat la 315 nm, iar peste 410 nm absorbția este aproape nulă. Pentru determinarea cantitativă a molibdenului s-a ales ca atare, lungimea de undă de 410 nm și un exces de reactiv (3 cm³ 0,2%).

În figura 3 este reprezentat spectrul de absorbție al complexului Mo(VI) + reactiv I în vizibil și ultraviolet în soluții diluate (concentrație molibden = $= 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ M, concentrație reactiv = $1 \cdot 10^{-4}$ M) corespunzător raportului de combinare Mo:R = 1:2 și pH-ul soluției tampon 5,6.

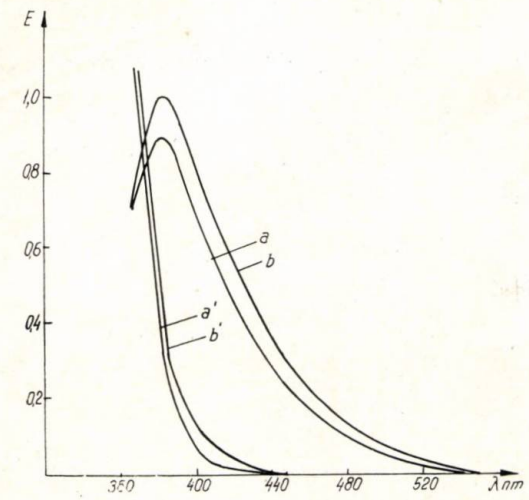


Fig. 1. Spectrul de absorbție al complexului Mo (VI) — pentoxibenzofenonă; Concentrația Mo (VI) = = 8 μg/cm³.

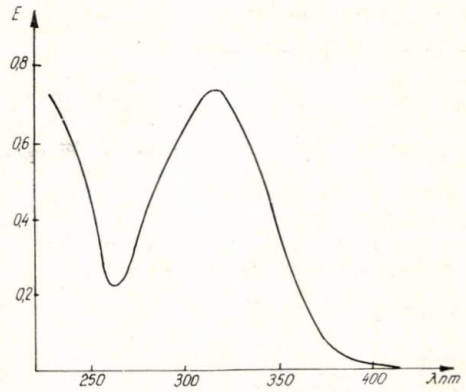


Fig. 2. Spectrul de absorbție al pentoxibenzofenonei; Concentrația = 1.10^{-4}M.

Acest raport s-a determinat prin metoda seriilor izomolare a lui J o b [7]. Din această figură se observă existența unui maxim de absorbție la lungimea de undă de 375 nm.

Influența pH-ului

Studiul influenței aciditații asupra formării complexului s-a efectuat la lungimea de undă de 460 nm. Valorile absorbțiilor pentru diverse *p*H-uri și aceeași cantitate de molibden (4 μg Mo(VI)/cm³) sînt reprezentate în figura 4. Din această figură se observă că la valori mici de *p*H absorbția scade, astfel încît la *p*H < 3 absorbția este nulă. La această valoare a *p*H-ului, complexul molibden — reactiv nu se mai formează. Absorbția rămîne aproximativ constantă la un *p*H > 5,2. Pentru a împiedica însă oxidarea reactivului se adaugă 2 cm³ soluție de metabisulfit de potasiu 1%.

Variația absorbției în funcție de concentrația în Mo(VI)

În baloane cotate de 25 cm³ se adaugă cantități variabile de molibdat de amoniu, dintr-o soluție cu titrul de 100 μg Mo(VI)/cm³, 5 cm³ soluție tampon acid acetic — acetat de sodiu cu *p*H = 5,6, 2 cm³ soluție 1% metabisulfit de potasiu și 3 cm³ soluție 0,2% reactiv dizolvat în alcool etilic. Se aduce la semn cu apă distilată. Valorile absorbțiilor se citesc la lungimea de undă de 410 nm, în cuve de 1 cm, față de o soluție martor.

Absorbția este direct proporțională cu concentrația în domeniul 0,2—16 μg Mo(VI)/cm³. Valoarea coeficientului molar de absorbție este aproximativ 15 800 l mol^{-1} cm^{-1}.

Studiul compoziției și stabilității complexului format

Pentru a determina compoziția complexului s-a folosit metoda variațiilor continue a lui Job. Valorile absorbțiilor au fost citite la lungimea de undă de 400 nm. Rezultatele măsurătorilor pentru soluții izomolare de Mo(VI) și reactiv de concentrații 1,2 ×

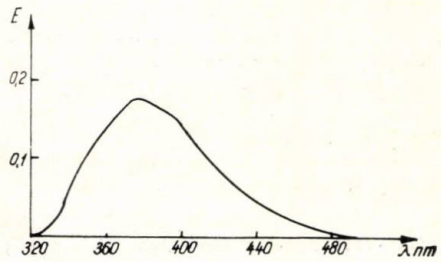


Fig. 3. Spectrul de absorbție al complexului Mo (VI) — pentoxibenzofenonă; Mo (VI)/R = 1/2.

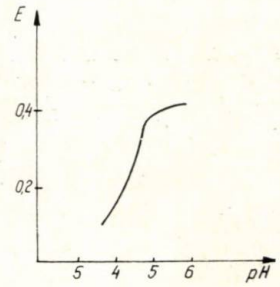


Fig. 4. Variația absorbției în funcție de *p*H.

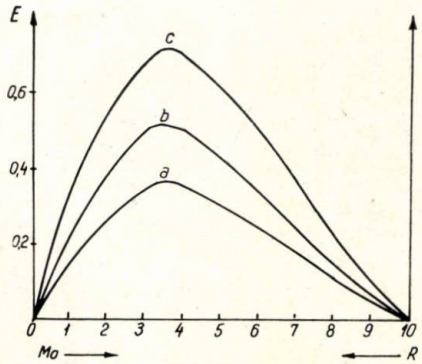


Fig. 5. Curbele Job pentru soluții echimoleculare: *a* — soluții $1{,}2.10^{-3}$ M; *b* — soluții $1{,}7.10^{-3}$ M; *c* — soluții 2.10^{-2} M.

$\times 10^{-3}$ M, $1{,}7 \times 10^{-3}$ M și 2×10^{-3} M sînt reprezentate în figura 5. La aceste determinări s-a folosit o soluție tampon acid acetic—acetat de sodiu cu pH = 5,6. După cum se vede în figura 5, raportul de combinare Mo : R = 1 : 2.

Pentru determinarea constantei de instabilitate s-a utilizat metoda Job pentru soluții neizomolare și raport de combinare metal/reactiv = 1/2. În tabela 1 se dau valorile constantelor de instabilitate.

Tabela 1

C	ρ	x	k
4.10^{-4}M	2	0,6	$1.02.10^{-7}$
4.10^{-4}M	2,5	0,55	$0,54.10^{-7}$
4.10^{-4}M	3	0,5	$0,30.10^{-7}$

$K_{mediu} = 0{,}62 \cdot 10^{-7}$

Studiul interferenței diferiților ioni

Mo(VI) poate fi determinat în prezența ionilor de Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+} pînă la următorul raport Me/Mo(VI): Co^{2+} 30; Ni^{2+} 15; Mn^{2+}400; Zn^{2+} 400; Mg^{2+} 400.

Wolframul formează un complex cu pentoxibenzofenona de culoare galbenă, ce absoarbe la lungimi de undă mai mici decît molibdenul. În figura 6 este reprezentat spectrul de absorbție al W(VI) (conc. wolfram = 8 μg/cm³) la pH = 5,6. La lungimea de undă 460 nm absorbția este nulă. La această lungime de undă se poate determina Mo(VI) în prezența W(VI) pînă la un raport Mo(VI)/W(VI) $\frac{1}{15}$. În determinări interferă Fe(III), U(VI), Cr(III), Al(III), Ti(IV), Cu(II).

Studiul reacției molibdenului cu pentoxibenzofenona în prezența clorhidratului de hidroxilamină

Acest studiu a fost necesar în vederea separării fierului de molibden prin extracție, întrucît la determinarea molibdenului cu reactivul I, așa cum s-a văzut, fierul interferă.

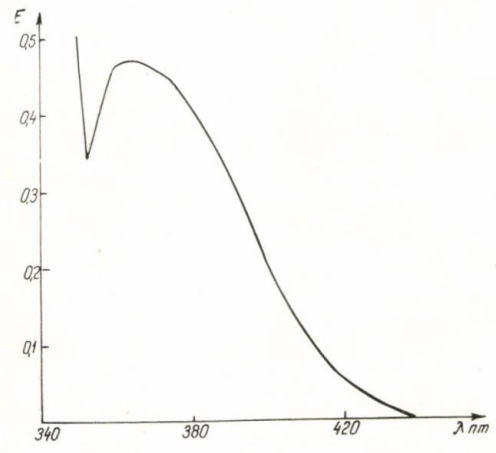


Fig. 6. Spectrul de absorbție al complexului W(VI)-pentoxibenzofenonă; Concentrația W(VI) = 8 μg/cm³.

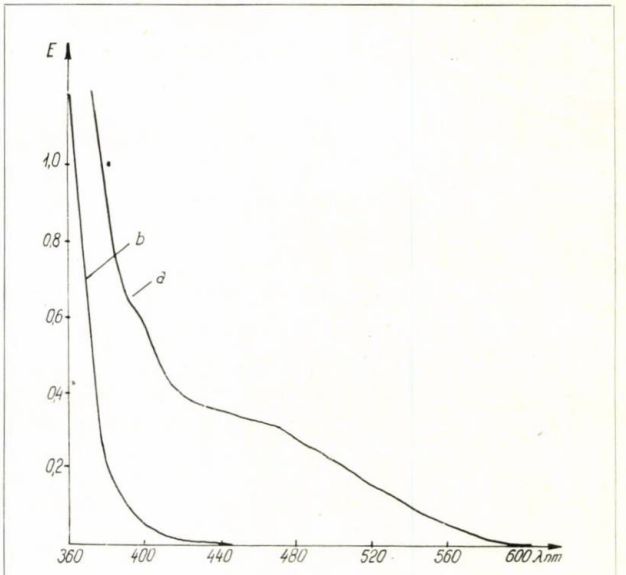


Fig. 7. Spectrul de absorbție al complexului Mo(VI)-pentoxibenzofenonă în prezența clorhidratului de hidroxilamină; concentrația Mo(VI) = 8 μg/cm³.

În literatură se cunoaște posibilitatea separării fierului bivalent din oțeluri prin extracția lui într-un amestec de volume egale de acetilacetonă și piridină dizolvate în benzen [8]. Pentru reducerea Fe(III) la Fe(II) se utilizează clorhidratul de hidroxilamină.

Spectre de absorbție

În figura 7 este reprezentat spectrul de absorbție al complexului Mo — reactiv I în prezența unei soluții de clorhidrat de hidroxilamină la pH = 4,6 (curba *a*) și a soluției martor la aceeași valoare de pH (curba *b*). La adăugarea a 2 cm³ soluție de clorhidrat de hidroxilamină de concentrație 10%, la o soluție de molibden, la un pH = 4,6, în prezența reactivului I se obține un compus complex, roșu oranj. Această culoare diferă de cea a complexului Mo — reactiv I, obținută în absența clorhidratului de hidroxilamină.

Spectrul din figura 7 s-a obținut prin măsurarea absorbției unei soluții ce conține 2 cm³ molibdat de amoniu (conc. molibden = 100 μg/cm³), 2 cm³ soluție 10% de clorhidrat de hidroxilamină, 5 cm³ soluție tampon acid acetic—acetat de sodiu și 3 cm³ reactiv I. Balonul de 25 cm³ s-a adus la semn cu apă distilată. Măsurătorile s-au făcut față de o soluție martor preparată în mod analog dar fără molibden. Spre deosebire de spectrele de absorbție din figura 1, se observă că complexul format în prezența hidroxilaminei începe să absoarbă la lungimi de undă mai mari (610 nm). Utilizînd hidroxilamina nu mai este nevoie să se adauge metabisulfit de potasiu pentru a împiedica oxidarea reactivului.

Influența pH-ului

În figura 8 sînt reprezentate valorile absorbțiilor la diverse pH-uri ale soluției tampon de acid acetic — acetat de sodiu, pentru aceeași cantitate de molibden (8 μg/cm³) la lungimea de undă de 430 nm, în prezența a 2 cm³ soluție clorhidrat de hidroxilamină 10%. Din

această figură se observă că absorbția are valoare maximă la un pH = 4,6. În determinările ulterioare am utilizat o soluție tampon avînd acest pH.

Variația absorbției în funcție de concentrația molibdenului

În tabela 2 sînt prezentate valorile absorbțiilor la lungimile de undă de 410 nm și 430 nm, pentru diferite concentrații de molibden, lucrîndu-se în condițiile fixate anterior. Dependența absorbției de concentrație este liniară pentru cantități cuprinse între 0,4 și 16 μg Mo/cm³. Coeficientul molar de absorbție ε_M^{430} este aproximativ 9960 l mol^{-1} cm^{-1}, iar ε_M^{430} este aproximativ 7800 l mol^{-1} cm^{-1}.

Tabela 2

DEPENDENȚA ABSORBȚIEI DE CONCENTRAȚIA MOLIBDENULUI

μg Mo(VI)/cm³	0,4	2	4	8	12	16
$E_{1\ cm}^{410\ nm}$	0,045	0,205	0,400	0,800	1,25	1,59
$E_{1\ cm}^{430\ nm}$	0,033	0,160	0,320	0,640	0,980	1,27

Determinarea molibdenului dintr-un aliaj feromolibden

Pentru verificarea separării fierului de molibden într-o pîlnie de separare de 100 cm³ s-au adăugat 350 μg molibden, cantități variabile de fier, 4 cm³ clorhidrat de hidroxilamină 10%, s-a adus la pH = 4,6 cu o soluție tampon acid acetic—acetat de sodiu, extracția realizîndu-se în 5 cm³ acetilacetonă 0,6 M și în 5 cm³ piridină 1 M dizolvate în benzen, prin agitare timp de 2 min. Astfel s-au separat fazele și s-a determinat molibdenul cu reactivul I, la pH = 4,6.

În tabela 3 se dau valorile obținute pentru trei probe sintetice ce conțin molibden și fier.

Tabela 3

μg Mo	μg Fe	μg Mo găsit, după separare	Eroare la %
350	200	345	1,43
350	300	340	2,86
350	400	345	1,43
350	500	342	2,28

Pentru analiza unui aliaj feromolibden se dizolvă 0,05 g aliaj în 9 cm³ acid sulfuric concentrat, se adaugă 50 cm³ apă și se încălzește. Se adaugă 10 cm³ acid azotic concentrat. Se aduce soluția la balon cotat de 100 cm³ cu apă distilată. Se ia din acest balon 1 cm³ și se pune într-o pîlnie de separare. Se aduce

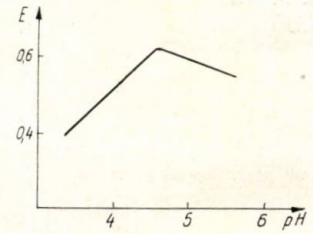


Fig. 8. Variația absorbției cu pH-ul în prezența clorhidratului de hidroxilamină.

pH-ul la valoarea 4—5 cu hidroxid de sodiu și apoi se tamponează la pH 4,6 cu soluție acid acetic — acetat de sodiu. Extracția și determinarea se realizează asemănător modului de lucru descris mai sus.

În tabela 4 se dau rezultatele obținute la determinarea molibdenului dintr-un aliaj feromolibdenic.

Tabela 4

Grame, aliaj	mg Mo, conținut	mg Fe, conținut	mg Mo, găsit	Eroare la %
0,05	34	16	33	2,94
0,05	34	16	32,8	3,52
0,05	34	16	33,2	2,35
0,05	34	16	33,1	2,64
0,05	34	16	33,2	2,35

Concluzii

Metoda propusă are o sensibilitate bună, coeficientul molar de extincție fiind aproximativ 15 800 la lungimea de undă de 410 nm, permițînd determinarea molibdenului în prezența diferitelor elemente. Metoda de determinare a molibdenului din aliajul feromolibden este rapidă și precisă. Timpul de realizare 40—50 min.

Spre deosebire de alte metode de separare a fierului prin extracție, care necesită extracții repetate, prin acest procedeu fierul se extrage cantitativ printr-o singură extracție. Molibdenul nu se extrage și este determinat spectrofotometric utilizînd reactivul propus.

Bibliografie

1. Elwell, W. T. și Wood D. F., Chimia analitică a molibdenului și wolframului 1971, p. 99.
2. Buchwald, H. și Richardson E., Talanta **9**, 1962, p. 631.
3. Popa, Gr., Dumitrescu, V. și Ciurea I. C., Rev. Chim. Anal., **1** nr. 4, 1971, p. 215.
4. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Dumitrescu, N., și Gaivoronschi, B. Rev. de Chim., **24**, nr. 8, 1973, p. 635.
5. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Anal. Univ. Buc., **2**, 1974.
6. Bălănescu, Gr., Ann. Chim. Anal. Appl., **12**, 1930, p. 259.
7. Job, P., Ann. Chim., **10** 1928, p. 113.
8. Patil, S. P., și Shinde, V. N., Z. Anal. Chem., **265**, nr. 5, 1973, p. 349.

NICOLAE MOȘESCU
GEORGE KALMUȚCHI
DEEA STEJARU

Determinarea hidrocarburilor aromatice din fracțiuni petroliere medii, cu ajutorul spectrelor electronice

D.C. 547. 52: 665. 6: 543. 52

A direct determination method of the aromatic hydrocarbons in the medium oil fractions (gas-oil) has been worked out by using the electronic spectral peculiarities in U.V. (200—350 nm). The errors of the method range within the normal limits of a spectrophotometric method (standard deviation 0.1, variation coefficient 0.19 and average deviation 0.03). The main advantages consist in the short working duration and the reproductibility of the results. The method can be used as a rapid control method as well as for investigating the structure of the aromatic hydrocarbons in the medium oil fractions.

Determinarea cantitativă a hidrocarburilor aromatice prezente în fracțiunile petroliere medii, rezultate din procesele distructive de prelucrare a țițeiului, constituie o problemă deosebită.

Metodele cele mai des întrebuințate pentru determinarea conținutului global, sau pentru repartiția pe cicluri a hidrocarburilor aromatice, sînt metodele cromatografice. Cele mai multe dintre acestea utilizează spectrele de absorbție în U.V. pentru caracterizarea hidrocarburilor aromatice în funcție de gradul de condensare [1—8].

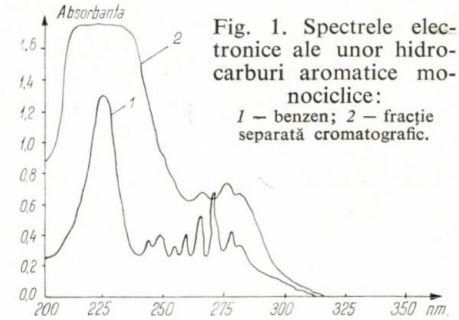


Fig. 1. Spectrele electronice ale unor hidrocarburi aromatice monociclice: *1* — benzen; *2* — fracție separată cromatografic.

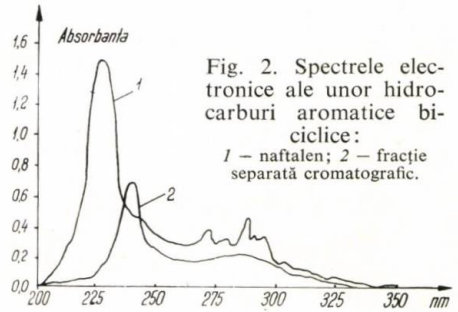


Fig. 2. Spectrele electronice ale unor hidrocarburi aromatice biciclice: *1* — naftalen; *2* — fracție separată cromatografic.

Prezenta lucrare descrie o metodă rapidă de determinare a hidrocarburilor aromatice mono-, bi- și triciclice din unele motorine, fără a mai fi necesară separarea cromatografică. Metoda se bazează pe determinarea coeficienților de absorbție ai fracțiunilor respective de hidrocarburi aromatice, mono-, bi- și tri-ciclice separate pe cale cromatografică din motorine.

Spectrele hidrocarburilor aromatice

În ultravioletul apropiat 200—400 nm, hidrocarburile aromatice prezintă benzi de absorbție caracteristice. Numărul și poziția benzilor de absorbție depinde de gradul de condensare al ciclurilor aromatice. Numărul și poziția substituenților modifică poziția acestor benzi.

Hidrocarburile aromatice monociclice se caracterizează prin prezența a două benzi de absorbție caracteristice la $\lambda = 195—215$ nm și $\lambda = 260—270$ nm.

În figura 1 se prezintă spectrele hidrocarburilor aromatice monociclice, ale benzenului (curba *1*) și ale fracțiunii monociclice separată pe cale cromatografică din motorine, (determinată într-o soluție cu concentrația de 0,02 g aromatice/100 ml *n*-heptan). Este de semnalat deplasarea spre lungimi de undă mai mari a benzilor de absorbție, caracteristice fracțiunilor separate pe cale cromatografică din motorine.

Hidrocarburile aromatice biciclice prezintă două benzi de absorbție caracteristice la $\lambda = 225$ nm și 280—290 nm (fig. 2).

Și în cazul acestor hidrocarburi se observă același efect batocromic la fracțiunile separate cromatografic din motorine față de hidrocarburile aromatice pure. Spectrele au fost înregistrate în concentrații de 0,002 și 0,0002 g hidrocarburi aromatice/100 ml *n*-heptan.

Hidrocarburile aromatice triciclice se caracterizează printr-o bandă de absorbție puternică la $\lambda = 255$ nm și o scădere a absorbției în domeniul lungimilor de undă mari. Și pentru aceste hidrocar-

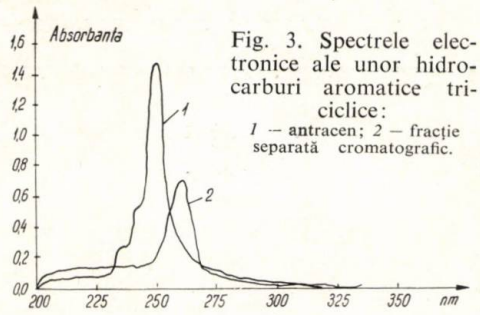


Fig. 3. Spectrele electronice ale unor hidrocarburi aromatice triciclice:
1 — antracen; *2* — fracție separată cromatografic.

buri se observă efectul batocromic în cazul fracțiunilor separate cromatografic din motorine (fig. 3).

Spectrele hidrocarburilor aromatice pure și ale unor motorine naftenice hidrofinate au fost obținute cu ajutorul unui spectrofotometru SP-800 Unicam.

Tabela 1

COEFICIENȚII DE ABSORBȚIE AI HIDROCARBURILOR AROMATICE PURE ȘI SEPARATE DIN MOTORINE

Tipul hidrocarburii aromatice	Proveniența	Coeficientul de absorbție [g^{-1} cm^{+2}]		
		$\lambda = 230$ nm	$\lambda = 255$ nm	$\lambda = 270-280$ nm
Monociclice	Benzen	—	—	41
	Motorina I	—	—	35
	Motorina II	—	—	40
	Motorina III	—	—	30
	Motorina IV	—	—	28
	Motorina V	—	—	30
	Motorina VI	—	—	33
	Motorina VII	—	—	35
	Motorina VIII	—	—	27
Biciclice	Naftalina	8930	—	320
	Motorină I	5500	—	270
	Motorină II	5300	—	250
	Motorină III	5100	—	250
	Motorină IV	5250	—	270
	Motorină V	5800	—	300
	Motorină VI	5400	—	250
	Motorină VII	5000	—	240
	Motorină VIII	5300	—	250
Triciclice	Antracen	—	8600	—
	Motorina I	—	2500	—
	Motorina II	—	2650	—
	Motorina III	—	2550	—
	Motorina IV	—	2600	—
	Motorina V	—	2650	—
	Motorina VI	—	2600	—
	Motorina VII	—	2700	—
	Motorina VIII	—	2550	—

Separarea cromatografică a fracțiunilor aromatice mono-, bi- și triciclice

Pentru obținerea fracțiunilor aromatice mono-, bi- și triciclice s-a folosit cromatografia de eluție ca metodă de separare și Al_2O_3 ca absorbant.

Ca eluenți au fost folosiți: eterul de petrol, benzenul, alcoolul etilic.

Fracțiunilor obținute li s-au înregistrat spectrele în U.V. și pentru stabilirea coeficienților de absorbție s-au folosit spectrele fracțiunilor pure.

Descrierea metodei

Determinările cantitative executate cu ajutorul metodelor optice bazate pe absorbția energiei radiate la diferite lungimi de undă se bazează pe legea Lambert — Beer:

$$A = K C l \qquad (1)$$

în care:

A este absorbanta care se citește direct pe spectru;
C — concentrația substanței de determinat;
l — grosimea stratului absorbant = 1 cm;
K — coeficient de absorbție.

În esență stabilirea unei metode cantitative, constă în determinarea coeficienților K pentru lungimea de undă respectivă, ceea ce se face măsurînd pe A pentru soluții de concentrație C cunoscută și utilizînd relația de mai sus. Cunoscînd pe K și măsurînd pe A se obține pentru concentrație:

$$C = \frac{A}{K} \qquad (2)$$

Pentru determinarea coeficienților de absorbție ai hidrocarburilor aromatice mono-, bi- și triciclice, s-au utilizat fracțiunile pure, separate pe cale cromatografică din motorine. Valorile coeficienților sînt trecute în tabela 1, alături de valorile pentru benzen, naftalină și antracen.

Din tabela 1 rezultă că pentru analiza cantitativă urmează să se folosească următorii coeficienți:

Tabela 2

COEFICIENȚI DE ABSORBȚIE PENTRU HIDROCARBURILE AROMATICE DIN MOTORINĂ

Hidrocarburi aromatice	K [g^{-1} cm^{+2}]		
	$\lambda = 230$ nm	$\lambda = 255$ nm	$\lambda = 270-280$ nm
Monociclice	—	—	32,1
Biciclice	5 330	—	255
Triciclice	—	2 600	—

Ținîndu-se seama de cele de mai sus, ecuațiile pentru calcularea concentrațiilor sînt:

$$C_{\text{biciclice}}\ \% = \frac{A_{230\ \text{nm}}}{5330} \times F;$$

$$C_{\text{triciclice}}\ \% = \frac{A_{255\ \text{nm}}}{2600} \times F;$$

$$C_{\text{mono}}\ \% = \frac{A_{270-280\ \text{nm}} - 255 \times C_{\text{biciclice}}}{32{,}1} \times F$$

unde F reprezintă factorul de diluție.

Rezultate și discuții

Cu valorile obținute pentru coeficienții de absorbție s-au analizat o serie de motorine. Bineînțeles că performanțele metodei cu ajutorul spectrelor electronice în U.V., pot fi apreciate în primul rînd comparînd datele obținute cu cele rezultate pe cale cromatografică, după cum se poate vedea din tabela 3.

Repetabilitatea rezultatelor este foarte bună după cum se poate vedea din tabela 4.

În continuare se prezintă analiza statistică a datelor experimentale, calculîndu-se abaterea standard, coeficientul de variație și abaterea medie.

Tabela 3

REZULTATELE ANALITICE OBȚINUTE LA DETERMINAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE PRIN METODELE SPECTRELOR ELECTRONICE ȘI CROMATOGRAFICE (COMBINATĂ CU SPECTRELE U.V.)

Hidrocarburi aromatice	MOTORINE, % greutate															
	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
	U.V.	C	U.V.	C	U.V.	C	U.V.	C	U.V.	C	U.V.	C.	U.V.	C.	U.V.	C
Mono-ciclice	53,8	55,0	62,4	62,7	51,4	52,6	64,8	66,6	53,4	54,6	55,1	56,0	44,6	46,2	73,8	76,6
Biciclice	10,4	9,6	7,6	7,2	18,3	17,1	8,1	7,6	11,2	10,4	13,2	12,8	4,6	4,2	6,1	5,0
Triciclice	1,2	0,9	1,2	1,0	1,3	1,5	1,0	0,8	1,1	0,8	2,3	2,1	1,0	0,5	1,3	1,0
	65,4	65,5	71,2	70,9	71,0	71,2	73,9	75,0	65,7	65,8	70,6	70,9	50,2	50,9	81,2	82,6

Tabela 4

REPETABILITATEA REZULTATELOR LA DETERMINĂRILE CU AJUTORUL SPECTRELOR ELECTRONICE

Motorine	Conținut aromatice din motorine, %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	50,2	50,6	50,4	50,6	50,5	50,4	50,8	51,2	51,1	51,0
II	55,1	55,3	55,6	55,6	55,8	55,8	55,6	55,4	55,3	54,9
III	63,4	63,7	63,5	63,1	64,1	63,7	63,9	64,0	63,8	63,8
IV	47,4	48,5	47,9	47,9	47,6	47,9	48,1	48,1	47,8	48,6
V	59,6	60,2	60,1	59,2	59,4	59,6	59,8	60,4	60,0	59,4

Tabela 5

ANALIZA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

Numărul determinării, N	Y_i, %, greutate	Y_{i-m}	$(Y_{i-m})^2$	Rezultate
1	50,2	−0,48	0,23	$m = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} Y_i \quad m = 50{,}68$
2	50,6	−0,08	0,01	
3	50,4	−0,28	0,08	
4	50,6	−0,08	0,01	
5	50,5	−0,18	0,03	$\sigma = S = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(Y_{i-m})^2} \qquad S = \frac{0{,}96}{9}$
6	50,4	−0,28	0,08	
7	50,8	+0,12	0,01	
8	51,2	+0,52	0,27	$S = \frac{0{,}32}{3} = 0{,}1$
9	51,1	+0,42	0,18	
10	51,0	+0,32	0,10	$\sigma\,\% = \frac{100\ S}{m} = 0{,}19 \quad S_m = 0{,}03$

Valorile obținute pentru abaterea standard, coeficientul de variație și abaterea medie (0,1—0,19—0,03) se încadrează în valorile normale pentru metodele spectrofotometrice.

Avantajele metodei sînt multiple: durata de execuție a unei analize complete este de 20—30 min, în comparație cu 1—2 zile prin metoda cromatografică; analiza implică o simplă diluare, urmată de înregistrare și calcul; materialul din care sînt construite cuvele de absorbție (cuarț) elimină orice precauții în legătură cu natura probei (acidă, bazică, umedă, uscată); există posibilitatea de a compara direct motorinele între ele pe spectrofotometru.

Concluzii

A fost pusă la punct o metodă directă de determinare a hidrocarburilor aromatice din fracțiunile petroliere medii (motorine) cu ajutorul spectrelor electronice în U.V. Erorile metodei se încadrează în limitele normale ale unei metode spectrofotometrice.

Principalele avantaje sînt durata mică de lucru și reproductibilitatea rezultatelor.

Metoda poate fi utilizată atît ca o metodă de analiză rapidă de control, cît și ca metodă pentru investigarea structurii hidrocarburilor aromatice din fracțiunile petroliere medii.

Bibliografie

1. Siryuk, A. G. și Zimina K. I., Neftehimia, **4**, nr. 3, 1964, p. 501.
2. Snyder, L. R., Anal. Chem., **37**, nr. 6, 1965, p. 713.
3. Snyder, L. R. și Roth W f., Anal. Chem., **36**, nr. 1, 1964 p. 128.
4. Joergen, Lam, I., Chromatog. **20**, nr. 1., 1965, p. 168.
5. Sirynk, A. G. și Zimina K. I., Himia tehnologia toplii i masel, nr. 5, 1962, p. 23.
6. Teodorescu, V. și Moșescu N. și Georgescu St., Petrol și gaze, nr. 11, 1969, p. 818.
7. Stejaru D., Popescu D. și Moșescu, N., Rev. Chim., **20**, nr. 12, 1969, p. 765.
8. Suciu, G. și Tunescu, R., Ingineria prelucrării hidrocarburilor, **I**, Ed. tehnică, 1973, p. 153—187.

ELENA HOPÎRTEAN
ELISABETA VERESS
CANDIN LITEANU

Utilizarea electrozilor de sticlă *p*H-selectivi în determinarea cifrei de neutralizare a uleiurilor electroizolante de transformator

Lucrarea prezintă studiul efectuat asupra comportării electrozilor de sticlă *p*H-selectivi şi a electrozilor de referinţă (calomel saturat) produşi de Laboratorul de cercetări de chimie analitică (LCCA)-Cluj-Napoca în mediu organic (alcool izopropilic, toluen, respectiv soluţia uleiului electroizolant de transformator în alcool izopropilic + toluen), în vederea utilizării acestora la determinarea cifrei de neutralizare (aciditate) a uleiurilor electroizolante de transformator, după metoda descrisă în STAS 8746-70. Se prezintă, de asemenea, rezultatele cîtorva analize efectuate.

Principiul metodei de determinare a cifrei de neutralizare a uleiurilor constă în titrarea potenţiometrică a probei de ulei dizolvată în solventul neapos, cu HCl 0,1 N alcoolic, respectiv cu KOH 0,1 N alcoolic, folosind un electrod indicator de sticlă şi un electrod de referinţă (calomel saturat). Se consideră drept puncte finale ale titrării, valorile de potenţial ale cuplului: electrod de sticlă + electrod de referinţă, obţinute în soluţia tampon acid, neapoasă, respectiv în soluţia tampon bazic, neapoasă.

Partea experimentală

Aparatură:

— *p*H-metru MV-11 (precizie ± 5 mV pe scala de 700 mV);
— electrod de sticlă pentru *p*H ($E = 0$ la *p*H = 7; electrod intern de referinţă ESC);
— electrod de referinţă: ESC (punte de sare KCl saturată, joncţiune ceramică);
— microbiuretă de 2 ml (precizie ±0,01 ml) pentru titrarea probelor;
— biuretă de 25 ml (precizie ±0,1 ml) pentru stabilirea factorului soluţiilor folosite.

Reactivi:

— γ-colidină p.a. (Austranal);
— *m*-nitrofenol p.a. (Merck);
— HCl p.a. (Turda);
— KOH p.a. (Chemapol);
— toluen p.a. (Reactivul Bucureşti);
— alcool izopropilic p.a. (Reactivul Bucureşti sau Merck);
— ftalat acid de potasiu (Merck);
— apă bidistilată.

Soluţii:

— soluţie tampon acid, neapoasă obţinută din γ-colidină, alcool izopropilic şi HCl 0,2 N;
— soluţie tampon bazic, neapoasă obţinută din *m*-nitrofenol, alcool izopropilic şi KOH 0,2 N;
— soluţie alcoolică de HCl 0,1 N, obţinută din HCl concentrat şi alcool izopropilic. Factorul se stabileşte săptămînal prin titrare cu KOH 0,1 N în prezenţă de fenolftaleină;
— soluţie alcoolică de KOH 0,1 N, obţinută din KOH şi alcool izopropilic. Factorul se stabileşte săptămînal cu biftalat de potasiu (substanţă etalon) în prezenţă de fenolftaleină;
— solvent neapos, obţinut din toluen, alcool izopropilic şi apă bidistilată.

Toate soluţiile utilizate au fost preparate conform STAS 8746-70, iar modul de lucru a fost conform aceluiaşi STAS.

Rezultate şi discuţii

Viteza de răspuns. Potenţialul de echilibru al cuplului electrod de sticlă + electrod de referinţă în soluţiile tampon acid în solvent, respectiv tampon bazic, neapoase, în solvent, precum şi în probele de ulei în solvent neapos, s-a stabilit în aproximativ 5 min. iar uneori chiar mai rapid (2-3 min). S-a considerat atinsă valoarea potenţialului de echilibru atunci cînd variaţia de potenţial a fost mai mică decît 5 mV într-un minut (conform STAS 8746-70).

Reproductibilitatea determinărilor. S-a urmărit atît în soluţiile tampon acid, neapoase şi tampon bazic, neapoase, cît şi în probele de ulei în solvent neapos. Rezultatele obţinute cu doi electrozi de sticlă cu sensibilităţi diferite, în cele două soluţii tampon neapoase sînt trecute în tabela 1. Determinările s-au repetat din 5 în 5 zile.

Reproductibilitatea determinărilor înscrise în tabela 1 este bună, împrăştierea valorilor individuale în jurul valorii medii (abaterea standard s), fiind de cel mult 4,2 mV, ceea ce este în limitele preciziei aparatului folosit (*p*H-metru MV-11, scala 700 mV).

Diferenţa între valorile absolute ale potenţialelor celor doi electrozi referitoare la aceeaşi soluţie tampon neapoasă, este determinată de diferenţa de sensibilitate (pantă) a celor doi electrozi de sticlă folosiţi.

Tabela 1

REPRODUCTIBILITATEA COMPORTĂRII ELECTRODULUI DE STICLĂ ÎN SOLUȚIILE TAMPON NEAPOASE ÎN SOLVENT.

Soluția	Electrod cu panta 57 mV			Electrod cu panta 55 mV		
	E(mv)	$\bar{E}$(mV)	s(mV)	E(mV)	$\bar{E}$(mV)	s(mV)
Tampon acid	+192 +186 +194 +195	+192	4,0	+184 +187 +188 +186	+186	1,7
Tampon bazic	−275 −270 −273 −280	−275	4,2	−258 −260 −265 −262	−261	2,2

Comportarea electrozilor în soluțiile de ulei în solvent neapos a dovedit aceeași reproductibilitate.

În cazul titrării soluțiilor de ulei în solvent cu soluție alcoolică de KOH 0,1 N și, respectiv cu soluție alcoolică de HCl 0,1 N reproductibilitatea determinărilor va fi determinată în afară de reproductibilitatea comportării electrozilor, și de precizia microbiuretei folosite. Utilizînd o microbiuretă de 2 ml (precizie ±0,01 ml) s-a obținut o reproductibilitate bună chiar în cazul uleiurilor cu cifra de aciditate sub 0,05 mg KOH/g ulei, reproductibilitatea fiind foarte bună pentru uleiurile cu cifră de aciditate mai mare de 0,05 mg KOH/g ulei (tabela 2).

Tabela 2

REPRODUCTIBILITATEA COMPORTĂRII ELECTRODULUI DE STICLĂ ÎN DETERMINAREA CIFREI DE ACIDITATE A UNOR ULEIURI ELECTROIZOLANTE DE TRANSFORMATOR.

Proba	Greutatea probei, g	ml KOH 0,1 N f = 1,2421	Cifra de aciditate totală, mg KOH/g	Media
Ulei 1	20,51 20,36	0,10 0,03	0,030 0,010	0,02
Ulei 2	20,23 20,12	0,09 0,09	0,030 0,030	0,03
Ulei 3	20,13 20,11	0,44 0,44	0,154 0,154	0,154
Ulei 4	20,46 20,55	0,60 0,67	0,203 0,225	0,214

Abaterile valorilor individuale de la valorile medii sînt de maximum ±0,01 mg KOH/g. Menționăm că pentru uleiurile cu cifra de aciditate cuprinsă între 0,05—1 mg KOH/g ulei, conform STAS 8746-70, aceste abateri pot fi de ±0,02 mg KOH/g ulei.

Sensibilitatea determinărilor. Rezultatele determinărilor cifrei de aciditate a uleiurilor electroizolante de transformator prezentate în tabelele 2 și 3 indică o foarte bună sensibilitate a metodei potențiometrice folosite. S-a reușit determinarea cifrelor de aciditate chiar cu valoare sub 0,01 mg KOH/g ulei (tabelele 2 și 3).

Tabela 3

REZULTATELE DETERMINĂRILOR CIFREI DE ACIDITATE A UNOR ULEIURI ELECTROIZOLANTE DE TRANSFORMATOR (IRE-SIBIU)

Tipul de ulei	Greutatea probei, g	ml KOH 0,1 N f= 1,2421	Cifra de aciditate totală, mg KOH/g
Ulei de transformator, nou (import)	20,74	0,03	0,009
Ulei de transformator, nou (Ploiești)	20,40	0,02	0,007
Ulei de transformator, nou (Ploiești)	20,49	0,03	0,009
Ulei de transformator, nou (Ploiești)	20,43	0,02	0,007
Ulei de transformator îmbătrînit natural	20,37	0,68	0,232
Ulei de transformator îmbătrînit natural	20,41	0,47	0,161
Ulei de turbină, nou (import)	20,26	0,38	0,130
Ulei de turbină cu aditivi, nou (import)	20,28	0,42	0,143
Ulei de parafină medicinal, nou	20,42	0,05	0,016
Ulei de parafină medicinal, iradiat	20,22	0,87	0,294
Ulei de transformator I, nou (Ploiești)	15,33	0,08	0,035
Ulei de transformator I, iradiat (Ploiești)	20,67	1,50	0,507
Ulei de transformator II, nou (Ploiești)	15,66	0,06	0,025
Ulei de transformator II, iradiat (Ploiești)	20,20	1,25	0,431

Sensibilitatea ridicată în mediul organic a electrozilor de sticlă produși de LCCA Cluj-Napoca este indicată și de valorile diferite și mai mari, de potențial a electrodului de sticlă în soluția tampon acid în solvent neapos (aprox. +190 mV) și, respectiv în tampon bazic în solvent neapos (aprox. —275 mV), față de valorile de potențial corespunzătoare indicate în STAS (aproximativ +160 mV în soluția tampon acid neapos și —230 mV în soluția tampon bazic, neapos).

Concluzii

Electrozii de sticlă și de referință produși de LCCA-Cluj-Napoca pot fi utilizați în foarte bune condițiuni pentru determinarea cifrei de aciditate a uleiurilor electroizolante de transformator prin adaptarea metodei potențiometrice STAS 8746-70. Reproductibilitatea determinărilor este foarte bună. Sensibilitatea determinărilor este ridicată, putîndu-se determina chiar cifre de aciditate sub 0,01 mg KOH/g ulei.

Mediul organic de toluen, alcool izopropilic și ulei nu afectează comportarea electrozilor de sticlă LCCA-Cluj-Napoca. După o lună de utilizare a electrozilor în mediul neapos comportarea acestora a rămas neschimbată.

VALENTIN MEDELEANU
NICOLAE DOCA

Metoda fotocolorimetrică pentru determinarea oxidului și bioxidului de azot

Oxizilor de azot ca agenți poluanți ai atmosferei li se acordă, în ultimul timp, o atenție din ce în ce mai mare. Necesitățile de control și de combatere a poluării au determinat intense preocupări pentru elaborarea unor metode de analiză adecvate scopului.

O metodă mult utilizată constă în absorbția NO_2 într-o soluție ce conține o amină aromatică diazotabilă și o componentă de cuplare, concentrația colorantului azoic format, determinîndu-se fotometric. Reactivul clasic Griess este un amestec de acid sulfanilic și α-naftilamină în acid acetic. O variantă a metodei [1] utilizează o soluție alcalină pentru absorbția NO_2. S a l t z m a n [2] folosește drept componentă de cuplare clorhidratul de N-1-naftil-etilen-diamină.

În cadrul preocupărilor autorilor privind elaborarea unei tehnologii pentru eliminarea oxizilor de azot din gazele reziduale de la fabricile de acid azotic, a apărut necesitatea elaborării unei metode expeditive și precise pentru determinarea concentrației oxizilor de azot rămași în gaze după purificare (domeniul de concentrații 25—100 p.p.m.). Autorii au optat pentru o metodă fotocolorimetrică, care permite determinări rapide, precise și reproductibile, necesitînd mijloace relativ simple. Față de procedeul descris de H a l s t e a d ș.a. [3], autorii au realizat o instalație mai simplă, care nu necesită pompe pentru gaze și debitmetre, permițînd o manevrare ușoară și fără să afecteze precizia și reproductibilitatea determinărilor.

Aparatura

În figura 1 este redată schematic instalația folosită pentru preluarea probelor de gaz, oxidarea NO la NO_2 și absorbția NO_2.

Utilajele principale sînt:

Vasul de absorbție 13 este de tip barbotor, folosindu-se pentru distribuția uniformă a gazului o frită nr. 1; eficiența este satisfăcătoare pentru aplicații de rutină.

Reactorul de oxidare 10 a NO la NO_2 conține oxidantul solid, fiind încălzit pe baia de apă la 60—70°C.

Vasul pentru umidificarea aerului 2 este de tip barbotor, cu frită nr. 3, conține un amestec de H_2SO_4 concentrat și apă, în raportul 1/3.

Reactivii

Soluția de absorbție: se dizolvă 5 g acid sulfanilic în aproximativ 500 ml apă liberă de azotiți și se adaugă 50 ml acid acetic glacial. Separat se dizolvă 0,05 g clorhidrat de α-naftilamină în puțină apă, soluția rezultată se filtrează peste prima soluție și totul se aduce la un litru.

Oxidantul: se dizolvă 5 g bicromat de sodiu într-un amestec de 2 ml apă și 1 ml H_2SO_4 concentrat, se adaugă 35 g sticlă sfărîmată (de mărime 2—3 mm) și se uniformizează amestecul. Se usucă la 110°C timp de o oră și în final se rup eventualele aglomerate.

Calibrarea

Pentru stabilirea echivalenței între densitatea optică a soluției și cantitatea de NO_2 absorbit, s-a efectuat o calibrare prin adaosul unei cantități cunoscute de azotit de sodiu la soluția de absorbție.

Soluția standard de azotit de sodiu se prepară prin dizolvarea în apă a 0,203 g azotit de sodiu și diluarea la un litru; 10 ml din această soluție se aduc la 100 ml cu apă. Conform majorității datelor de literatură, care recomandă un factor de echivalență între azotit și NO_2 de 0,72, soluția standard astfel preparată va avea echivalența: 1 ml soluție = 10 microlitri NO_2 (la 25°C și 760 mm Hg).

Cu o pipetă se iau 0,25, 0,50, 0,75 și 1,0 ml de soluție standard și se aduc la semn, în baloane cotate de 25 ml, cu soluția de absorbție. După aproximativ 10 minute se măsoară densitatea optică într-o cuvă

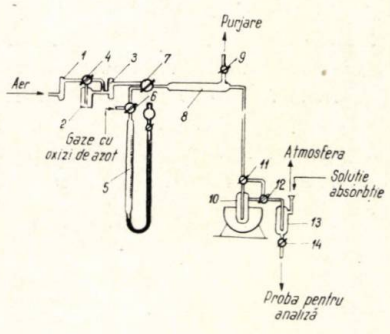


Fig. 1

de 1 sau 2 cm, la 525 nm. Se trasează graficul densității optice în funcție de volumul (în microlitri) de NO_2.

Modul de lucru

1. *Determinarea concentrației totale de oxizi de azot*

Se introduc 25 ml soluție de absorbție în vasul *13*. Gazele nitroase se captează în biureta *5* (volumul biuretei 100 ml, umplută cu diizooctilftalat). Se deschide robinetul *9* și manevrînd corespunzător robinetele *6* și *7*, se introduce volumul dorit de gaz în vasul tampon *8* (avînd volumul de 250 ml), apoi se închid în ordine robinetele *6*, *7* și *9*. În continuare se manevrează robinetele *12*, *11*, *7* și *4* pentru a realiza următorul traseu: filtrul cu silicagel *1*, vasul de umidificare *2*, reținătorul de picături *3*, vasul tampon *8*, reactorul de oxidare *10*, vasul de absorbție *13*, gazele trecînd apoi în atmosferă.

Aerul umidificat (la temperatura ambiantă) antrenează gazele din *8* spre reactorul *10* unde are loc oxidarea totală a NO la NO_2 și în continuare spre barbotorul *13* unde NO_2 se absoarbe. După 10 min, timp necesar pentru dezvoltarea culorii, vasul *13* se golește prin robinetul *14*. Se măsoară densitatea optică a soluției la 525 nm, folosind ca referință soluția de absorbție.

2. *Determinarea concentrației de* NO_2

Se procedează ca mai sus, cu deosebirea că vasul de umidificare *2* și reactorul *10* se ocolesc, prin manevrarea corespunzătoare a robinetelor *4*, *11* și *12*.

Calculele

De pe graficul de calibrare se citește cantitatea de NO_2 (în microlitri) corespunzătoare densității optice determinate. Concentrația în oxizi de azot a gazelor se calculează astfel:

Oxizii de azot totali după ecuația:

$$C = \frac{v \cdot 10^3}{V}$$

unde:

C este concentrația în oxizi de azot, p.p.m.;
v — volumul de NO_2 (microlitri) determinat grafic;
V — volumul de gaze nitroase luate în analiză, ml.

Bioxidul de azot. În ecuația anterioară se introduc valorile experimentale realizate după procedura *2*.

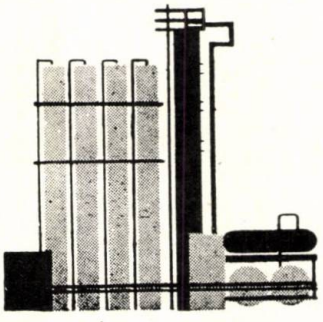
Oxidul de azot se calculează din relația:

$$C_{NO} = C_{total} - C_{NO_2}$$

Observații. Se va avea în vedere faptul că relația dintre cantitatea de NO_2 și densitatea optică este liniară doar în domeniul 2,5—10 microlitri NO_2. De aceea, în funcție de concentrația aproximativă în oxizi de azot a gazelor nitroase de analizat, se va prelua un volum corespunzător acestor condiții.

Bibliografie

1. Jacobs, M. B. și Hochmeister, S., Anal. Chem. **30**, 1958, p. 426.
2. Saltzman, B. E., Anal. Chem., **26**, 1954, p. 1949.
3. Halstead, C. J., Nation, G. H., și Turner, L., Analyst, **97**, 1972, p. 55.



noutăți pe meridiane

· conjunctură economică

Inflația și investițiile din țările capitaliste

Unul dintre cele mai grave aspecte ale crizei prin care trec actualmente țările capitaliste este inflația. Efectele ei se resimt în toate sectoarele vieții economice, atît în sfera producției, cît și a relațiilor. În domeniul investițiilor se constată o schimbare radicală a raporturilor dintre furnizori și beneficiari. În fața dificultăților partenerii adoptă noi tactici și își impun reciproc condiții menite să le garanteze avantajul. Este greu de stabilit însă cine va ieși mai dezavantajat dintr-o situație confuză care evoluează mai degrabă în defavoarea fiecăruia, decît a unuia anume.

În S.U.A., furnizorii de instalații întîmpină dificultăți mari datorită fenomenelor inflaționiste. Pentru a se evita riscurile unor falimente, contractele recent încheiate prevăd clauza suportării de către beneficiar a majorării costurilor utilajelor și ale montajului. Se pare că aceste creșteri se datoresc atît fenomenelor inflaționiste, cît și cererii foarte mari de utilaje, respectiv volumului de investiții sporit în anul 1974.

În tabela 1 se indică, cu titlu informativ, durata de livrare, în săptămîni, de către furnizorii de utilaje, ce decurge de la contractare, comparativ, în perioada 1970—1972 și în anul 1974.

Tabela 1

	1970—1972	1974
Armături speciale	40—50	110
Compresoare centrifugale	20—30	80—90
Schimbătoare de căldură	20—30	60—70
Pompe	30—40	60—70
Armături din oțel turnat	30—50	50—60
Corpuri de înaltă presiune	70—80	130

O altă cauză a acestor întîrzieri o constituie lichidarea unor turnătorii și forje vechi și faptul că nu s-au creat capacități noi de producție. De aceea, o serie de firme nord-americane furnizoare de instalații chimice au recurs în anul 1974 la contractarea de utilaje în străinătate. În prezent se execută utilaje pentru industria chimică din S.U.A. în R. F. Germania și în Finlanda. În publicațiile de specialitate se citează cazul companiei nord-americane Foster-Wheeler, care a comandat o serie de coloane de distilare în Finlanda, obținînd un termen de livrare de 9 luni, întrucît constructorii nord-americani nu puteau asigura executarea acestora în mai puțin de 15 luni. Relațiile dintre furnizorii de instalații și beneficiari s-au modificat în ultimul timp în S.U.A. În timp ce în anii trecuți, în majoritatea cazurilor, furnizorul de instalații asigura procurarea integrală a întregii furnituri, în prezent el cedează beneficiarului investiției activitatea de procurare a unei părți cît mai mari de echipamente fabricate în serie, cum sînt motoarele electrice, pompele, aparatura de măsură și control, țevile, profilele laminate pentru construcțiile metalice, armăturile etc., pentru a prelua acesta riscul creșterii prețurilor. Pentru restul furniturii ce rămîne în sarcina furnizorului general al instalației, se folosește tot mai frecvent clauza contractuală de „preț la livrare". Din experiența acumulată în perioada ianuarie — noiembrie 1974 de către furnizorii de instalații, rezultă că o instalație de 100 mil. dolari se scumpește cu circa 1,5 mil. dolari pe fiecare lună pe întregul parcurs al livrării.

În tabela 2 se indică prevederile de creșteri ale prețurilor în investițiile din industria petrochimică nord-americană și vest-europeană în perioada 1974—1980, pe categorii de utilaje, perioada fiecărui an analizat începînd la 1 iulie.

Tabela 2

	1974—75	1975—76	1976—77	1977—78	1978—79
Utilaje tehnologice	15—18	18	18	16	12
Mașini, agregate, pompe	18—24	24	24	18	15
Conducte și aparate de măsură	18	15	15	12	10
Manoperă și engineering	12	12	10	8	8
Costul mediu al unei investiții	15—20	18—20	17—20	14—16	12—14

Lipsa de mînă de lucru calificată care se resimte tot mai acut pe piața Statelor Unite pentru construcția și montajul de instalații chimice a determinat o serie de firme nord-americane de chimie să-și extindă în anul 1974 investițiile în străinătate. După unele statistici efectuate de compania Mc. Graw Hill, acestea au sporit cu 68% față de anul 1973. atingînd 2,47 miliarde dolari, ceea ce reprezintă o creștere importantă, dacă se ține seama de faptul că, în anul 1974, volumul total al investițiilor cu capital american făcute în străinătate este de 11,1 miliarde dolari, marcînd o creștere cu 30% în raport cu anul 1973. Aproape jumătate din capitalul nord-american investit în industria chimică din străinătate în 1974 a fost orientat către țările vest-europene. Locul doi îl ocupă țările sud-americane, iar locul trei, Canada. În tabela 3 se indică previziunile de investiții de capital S.U.A. în străinătate pînă în anul 1976, în mil. dolari

Tabela 3

	1973	1974	1975	1976
Canada	210	476	638	656
America de Sud	202	530	494	553
Piața Comună	750	971	1 144	1 404
Alte țări vest-europene	117	177	449	509
Australia	60	116	218	265
Asia	81	128	163	170
Alte țări	47	67	99	129

Chem. ind. nr. 9, 1974;
Chem. eng. nr. 23, 1974;

▲ ▲ ▲

tehnico-științifice

Combaterea coroziunii

La construcția reactoarelor din industria chimică, destinate funcționării la temperaturi ridicate, se folosesc aliaje pe bază de nichel, crom și molibden, cunoscute în general sub denumirea de Hastelloy. În ultimul timp s-a realizat un nou aliaj rezistent la coroziune, atît în mediu oxidant, cît și în mediu reductor, dar mai puțin sensibil la îmbătrînire decît aliajele menționate și care poate fi folosit la temperaturi între 600 și 1 000°C.
Noul aliaj conține mici cantități de titan, care evită precipitarea carburilor rezultate din carbonul rezidual, care nu poate fi eliminat la elaborarea lor.
În industria acidului fosforic s-au experimentat cu rezultate bune oțeluri de tip ZO 5 CNDU, scoțîndu-se în evidență influența pozitivă a tratamentului termic și a prezenței cromului și molibdenului. Aliajele cu un conținut foarte ridicat de nichel s-au dovedit utilizabile în construcția concentratoarelor de acid fosforic, ca urmare a formării pe suprafața lor de fosfați insolubili.
În construcții, pentru protejarea materialelor convenționale împotriva coroziunii, s-au experimentat cu bune rezultate acoperirile cu pulbere de polimeri. Dintre acestea, poliamidele au dat rezultate deosebit de interesante în cazul acoperirilor pe suprafețe mari. Poliamidele se aplică pe suprafețe prin proiecție electrostatică.
Pentru atmosfera marină sau în mediu salin, cea mai bună comportare o au aliajele de aluminiu — magneziu de tip AG3 și AG4MC, acoperite cu o peliculă de cromat de zinc. În ceea ce privește curățarea suprafețelor metalice înainte de vopsire s-a ajuns la concluzia că soluția cea mai economică o constituie sablarea. Starea suprafeței metalelor și aliajelor poate afecta sensibil viteza de coroziune a diverșilor agenți chimici externi. În acest sens, cercetările efectuate asupra rezistenței la coroziune a oțelurilor inoxidabile cu 18% Ni și 10% Cr la o soluție normală de acid sulfuric sub frecare mecanică duce la concluzia că rezistența acestora se îmbunătățește dacă oțelurile sînt tratate termic în prealabil.
În industria chimică, fragilizarea oțelurilor sub acțiunea hidrogenului prezintă o importanță deosebită, mai ales în petrochimie, în transportul hidrocarburilor lichide sau gazoase, în cazul în care piesele sînt supuse și unor tensiuni mecanice.
Pentru reducerea costului utilajelor solicitate în condiții severe de coroziune, s-au pus la punct procedee de placare a oțelurilor obișnuite cu aliaje de molibden, wolfram și crom. De asemenea, s-au pus la punct procedee electrolitice pentru depuneri de straturi groase de nichel — molibden și de nichel-wolfram. Prin tratamente termochimice ulterioare, aceste depuneri au fost aliate cu crom. În prezent, acoperirile cu aliaje de nichel—crom—molibden sînt foarte aderente la metalul de bază și prezintă o rezistență bună la coroziunea sub acțiunea acizilor oxidanți sau reductori.
Depunerile de nichel și wolfram efectuate prin electroliză au o duritate ridicată și o comportare satisfăcătoare la acidul clorhidric și azotic.
Rezistența la coroziune a acoperirilor de nichel — molibden și nichel — wolfram cromatizate în mod corespunzător este similară acelorași aliaje masive. Pentru țevi, vane și schimbătoare de căldură s-a realizat un procedeu de acoperire pe cale chimică cu tantal. Țevile supraîncălzitoarelor încălzite cu gazele de ardere a cărbunilor conțin, printre alți agenți corosivi, sulfați alcalini. Întrucît țevile din oțeluri austenitice sau aliaje cu un conținut ridicat în nichel sînt foarte scumpe, cercetările recente s-au axat pe folosirea de oțeluri feritice mai ieftine.
La instalațiile de desalinare ce funcționează pe principiul distilării, oțelurile carbon prezintă o slabă rezistență la coroziune, mai ales în prezența oxigenului. În cazul acestor instalații s-a preconizat folosirea de oțeluri fier — crom, fier — aluminiu și fier — aluminiu — molibden. În ultimul timp au început să fie experimentate aliaje de tip fier — crom — aluminiu. Experimentările de lungă durată (circa 6 luni) în circuite simulate de desalinare a apei de mare au dus la concluzia că aluminiul de 99,5% puritate, precum și unele aliaje ale acestuia se comportă satisfăcător la acțiunea apei de mare neaerate. Aliajele pe bază de titan s-au dovedit a avea o comportare bună la circuitele de răcire din industria chimică care folosesc ca agent de răcire apa de mare.
Dintre metalele cu o rezistență superioară la coroziune, dar scumpe, tantalul prezintă o rezistență remarcabilă la temperaturi de pînă la 200°C, datorită formării unui film subțire de oxid de tantal pe suprafață. Nu este indicată folosirea tantalului la produse fluorurate, la trioxid de sulf liber și la bazele puternice.
Datorită faptului că tantalul este scump, s-au încercat, și în final s-au pus la punct, procedee de acoperire cu tantal a aliajelor din oțel, prin reducere în faza de vapori a pentaclorurii de tantal cu hidrogen. Procedeul menționat poate fi aplicat și la piese de dimensiuni mari și cu forme complicate.
În mediile acide neoxidante, cercetările recente au dus la concluzia că aliajele de titan conținînd 15% molibden, 0,2% plumb, cele cu 15% crom și 0,2% plumb, cele cu 20% niobiu și 10% molibden, cele cu 30% niobiu, cele cu 30% molibden, cele cu 30% molibden și 5% zirconiu sau cele cu 65% zirconiu sînt mult mai rezistente la coroziune decît titanul pur. Dificultățile pe care le întîmpinăm în prezent în alegerea și folosirea aliajelor de titan sînt de ordin metalurgic și, în special, de turnare.
Alte cercetări recente axate pe comportarea titanului la temperaturi ridicate în contact cu acizii minerali neoxidanți concentrați au dus la concluzia că rezistența la coroziune a titanului poate fi îmbunătățită prin adaosul unor anumiți ioni, de exemplu al ionilor ferici în soluții agresive, permițîndu-se astfel extinderea utilizării titanului.
Pe această linie, au putut fi înlocuite într-o uzină petrochimică țevile prin care circulă acid sulfuric concentrat confecționate din aliaje de cupru-nichel cu țevi din titan, introducîndu-se ioni de cupru în soluția de acid sulfuric. De altfel, comportarea excelentă a anozilor din titan în celulele de electroliză a saramurii se bazează pe acest fenomen.
În ceea ce privește folosirea carburilor metalice ca materiale de construcții pentru medii corosive, se recomandă utilizarea lor în condiții în care, în afara proceselor de coroziune, apar și procese de eroziune.
În medii corosive reducătoare, se recomandă utilizarea carburilor de titan, de molibden și de niobiu. În mediu slab oxidant, poate fi folosită carbura de titan, iar în medii oxidante, carburile de niobiu sau de crom.
Pentru soluții de acid sulfuric tehnic cu o concentrație de pînă la 25%, conținînd pînă la 4% substanțe organice, se poate folosi la temperatura mediului ambiant polietilena de înaltă sau medie presiune.

Science et techniques, sept., 1974 Corosion, oct. 1974

Promedicamente

Noțiunea de promedicamente folosită în compartimentele de cercetare ale unor companii specializate se referă la acei compuși chimici care, introduși în organism, sînt metabolizați în produse active din punct de vedere terapeutic. Promedicamentul poate avea o structură chimică foarte diferită de medicamentul care se formează în organism.
Unii cercetători din industria de medicamente sînt de părere că promedicamentele sînt în viitor calea cea mai potrivită pentru a maximaliza eficacitatea terapeutică a medicamentelor și, în același timp, de a minimaliza efectele secundare nedorite.
În principiu, se susține că se pot realiza promedicamente pentru orice clasă de medicamente incluzînd colinergicele, anticonvulsivantele și antibioticele, rolul principal al promedicamentelor fiind cel ca prin aceste produse să se îmbunătățească solubilitatea, absorbția și, eventual, gustul.
Un exemplu citat recent este cel al epinefrinei, un medicament colinergic binecunoscut folosit în tratamentul glaucomului.
Tratamentul glaucomului cu epinefrină, care este slab solubilă în grăsimi, se

face prin instilarea directă a medicamentului în ochi. Datorită faptului că fluidul din interiorul ochiului este un sistem lipidic care nu absoarbe medicamentul imediat, pot apărea efecte secundare nedorite, ca, de exemplu, edemul corneei. Tot datorită solubilității reduse a epinefrinei, majoritatea medicamentului administrat trece prin canalul ocular în circuitul gastrointestinal, unde este absorbit.

Din aceste motive, epinefrina poate provoca tulburări la persoanele care suferă de maladii cardiace sau circulatorii, ca urmare a proprietății acesteia de a ridica tensiunea arterială. Pentru a face epinefrina mai solubilă în grăsimi, un grup de cercetători din S.U.A. au experimentat un derivat al acesteia, și anume esterul dipivalic. Dipivalatul epinefrinei este absorbit foarte repede în fluidul din ochi și hidrolizat instantaneu cu ajutorul esterazei existente în ochi. Dipivalatul epinefrinei este un promedicament pe care specialiștii l-au denumit proepinefrină.

Din experimentările făcute rezultă că proepinefrina este de zece ori mai activă în tratamentul glaucomului decît epinefrina, iar efectele secundare au o frecvență redusă la o zecime.

Un alt exemplu nu mai puțin lipsit de interes este cel al difenilhidantoinei, un medicament cu acțiune anticonvulsivantă, larg utilizat în tratamentul epilepsiei. Difenilhidantoina are o structură chimică cu totul diferită de cea a epinefrinei, dar este ca și aceasta din urmă foarte puțin solubilă în grăsimi și tot atît de puțin solubilă în soluții apoase.

Un grup de cercetători ai Universității din Kansas, încercînd să găsească un compus solubil care să se transforme în organism în difenilhidantoină, au preparat sulfatul difenilhidantoinei, care este de 9 000—15 000 de ori mai solubil în soluții apoase, decît medicamentul propriu-zis.

Prodifenilhidantoina poate fi administrată oral, intramuscular sau intravenos, întrucît, odată introdusă în organism, suferă o ciclizare intramoleculară. Se pare că reacția de ciclizare este în funcție de *p*H și nu este influențată de enzime. La un *p*H mai coborît, închiderea ciclului are loc lent, în timp ce în condițiile de *p*H din organism ciclizarea decurge foarte repede. Astfel, într-o soluție - tampon, la 37°C, la *p*H = 1, jumătate din cantitatea de prodifenilhidantoină se ciclizează în decursul a 100 ore, în timp ce la *p*H = 7,4, asemănător celui al sîngelui, jumătate din cantitatea de prodifenilhidantoină introdusă se ciclizează în 7 min. Însă, nu trebuie trecut cu vederea faptul că toxicitatea acută a prodifenilhidantoinei este mai mare decît a hidantoinei la administrarea intravenoasă, așa încît, în acest caz, nu se poate afirma că promedicamentul propus este cea mai bună formă. În cadrul laboratoarelor de cercetări ale Universității din Kansas se desfășoară o activitate susținută pe linia descoperirii de noi promedicamente. În această direcție s-au obținut rezultate interesante, dintre care sînt de menționat prodigoxina pentru insuficiența cardiacă și un promedicament antimalaric, care este de peste 10 000 de ori mai solubil decît medicamentul propriu-zis.

Cercetarea în industria de medicamente a devenit în ultimul timp tot mai complexă și mai costisitoare. Președintele companiei elvețiene Hoffmann — La Roche arăta recent că, în timp ce în urmă cu numai cîțiva ani trebuiau cercetate numai cinci mii de substanțe pentru a se obține un medicament nou, în prezent numărul substanțelor sintetizate și testate biologic pentru obținerea unui medicament nou depășește 10 000. Datorită acestui fapt, durata de cercetare pentru obținerea unui medicament nou se prelungește considerabil. Dacă în urmă cu cîțiva ani, de la inițierea cercetării și pînă la obținerea unor rezultate care să permită introducerea în fabricație a unui medicament nou trecea unul pînă la doi ani, în prezent această perioadă depășește șase ani. În această situație apare din ce în ce mai evidentă necesitatea canalizării activității de cercetare din industria de medicamente spre domenii cît mai restrînse, spre grupe de maladii sau de produse cît mai mici, pentru a se putea obține rezultatele scontate.

Acidul tereftalic înlocuiește dimetiltereftalatul

În fabricarea fibrelor, dimetiltereftalatul este înlocuit în măsură tot mai mare cu acidul tereftalic, care se dovedește a fi mai avantajos din punct de vedere economic. Pentru obținerea acidului tereftalic de înaltă puritate prin oxidarea paraxilenului, au fost necesare pînă acum cantități importante de metiletilcetonă, care a fost folosit ca promotor în reacție. Un grup de cercetători de la compania nord-americană Mobil Chemical a ajuns la concluzia că se poate utiliza un promotor mai ieftin, fără ca puritatea acidului tereftalic obținut să fie afectată. În urma cercetărilor efectuate s-a ajuns la concluzia că *n*-butanul poate fi folosit ca promotor, avînd avantajul, în afara prețului de cost mai redus, și faptul că permite reducerea cantității de paracarboxibenzaldehidă formată, care constituie în proces principala impuritate. *n*-Butanul este folosit în proporții între 1,5 și 5 moli la un mol de paraxilen. *n*-Butanul singur sau în amestec cu mici cantități de metiletilcetonă poate fi utilizat ca promotor la oxidarea paraxilenului la acid tereftalic, atît în proces discontinuu, cît și în proces continuu. În cadrul cercetărilor efectuate s-a încercat și folosirea *n*-butanului în amestec cu alte substanțe, ca, de exemplu, apa oxigenată, 1-butena, acetaldehida și acetona, dar niciunul din aceste produse nu au dat rezultate mai bune. De asemenea, s-au încercat ca promotori și alte hidrocarburi aciclice în afară de *n*-butan, dar niciunul nu s-a dovedit a fi mai avantajos din punct de vedere economic. Pe baza rezultatelor obținute la oxidarea paraxilenului, *n*-butanul a fost încercat ca promotor de oxidare și la alte hidrocarburi alchilaromate, ca metaxilenul și mesitilena.

Pe baza rezultatelor obținute se poate afirma că *n*-butanul constituie un promotor activ pentru fabricarea acizilor carboxilici aromatici prin oxidare.

Amberlit contra barbituricelor

Rășinile polistirenice schimbătoare de ioni de tipul Amberlitului XAD —2 și XAD — 4 s-au dovedit foarte active în salvarea pacienților intrați în comă sub acțiunea barbituricelor. Pe baza unor cercetări efectuate la Centrul medical din Filadelfia, recircularea sîngelui peste o coloană umplută cu astfel de rășini elimină din sînge derivații barbiturici într-un timp de 3 ori mai scurt decît rinichii artificiali. Prin reducerea duratei stării de comă cu ajutorul acestor rășini se reduc sensibil mortalitatea la intoxicații cu barbiturice, precum și posibilitatea de apariție a unor complicații, ca, de exemplu, pneumonia.

Valorificarea zerului

Un nou procedeu de obținere a proteinelor pentru hrana animalelor prin valorificarea zerului constă în folosirea acestuia ca mediu de nutriție pentru o cultură de *lactobaccilus bulgaricus*. Lactoza și, respectiv, acidul lactic din zer permit dezvoltarea acestei culturi, condițiile optime de fermentație fiind realizate în două fermentatoare montate în serie, care funcționează la temperatura de 44°C. *p*H-ul mediului de fermentație, care este unicul factor determinant în proces, este menținut continuu la valoarea de 5,5 prin adăugare de amoniac în mod automat. Durata fermentației este de 31 ore, iar conținutul în lactoză la sfîrșitul fermentației scade la 0,1%. Pe această cale, practic naturală, se obține un zer cu un conținut în proteine de 8 ori mai mare decît cel al zerului inițial.

Acetilenă din cărbuni

Procedeul AVCO de fabricare a acetilenei prin arc electric din cărbuni a devenit competitiv din punct de vedere economic față de procedeele de oxidare folosind ca materie primă metanul sau benzina, precum și față de procedeul Wulff. Se apreciază că industrializarea acestui procedeu nu va fi posibilă decît în următorii ani, întrucît competitivitatea procesului depinde și de posibilitățile de valorificare a subproduselor rezultate,

precum și de mărimea instalației, care se apreciază a fi economică la circa 350 000 t/an acetilenă. Experții apreciază că în S.U.A., pînă în anul 1980, procedeul de obținere a acetilenei prin arc de cărbune va fi atît de extins încît în fabricația clorurii de vinil va înlocui etilena folosită în prezent ca materie primă.

Medicament împotriva colesterolului

Acidul *tibric* s-a dovedit a fi un nou agent hipolipidemic, care reduce cantitățile de trigliceride și de colesterol din sînge. Un grup de cercetători de la compania nord-americană Pfizer care a sintetizat și a experimentat acest produs, apreciază că într-un interval de aproximativ un an acest produs va obține acordul autorităților de resort din S.U.A. pentru a fi folosit ca medicament.
Noul produs, a cărui formulă este acid 2-cloro-5-(cis-3,5-dimetilpiperidinosulfonil)benzoic, acționează indirect prin stimularea producerii unei enzime secretate de ficat, care consumă alfaglicerofosfatul. Or, după părerea acestor specialiști, atît formarea trigliceridelor, cît și a lipoproteinelor complexe, care includ în structura lor și colesterolul, nu are loc în absența alfaglicerofosfatului.

Antidăunători lipsiți de toxicitate

Pe linia diversificării producției și a înlocuirii actualilor antidăunători cu produse noi lipsite de toxicitate pentru oameni și animale, cercetările se desfășoară în toată lumea într-un ritm susținut. În ultimul timp, serviciile de cercetare ale Departamentului Agriculturii din S.U.A. au ajuns la concluzia că aminele secundare sau terțiare liniare sau ramificate interferează metabolismul steroizilor din insecte. Destul de multe amine sînt active din punct de vedere biologic în concentrații de ordinul părților la milion sau chiar mai mici. Printre acțiunile pe care le manifestă aminele la insecte este și blocarea sistemului enzimatic al reductazei Δ^{24} sterolului, manifestînd efecte letale la majoritatea insectelor în stadiul de larvă. Experimentările efectuate cu diferite amine asupra țînțarului purtător de febră galbenă, a viermelui de tutun și a altor dăunători a dus la concluzia că anumite amine au o activitate biologică specifică mai intensă asupra unei specii de insecte decît asupra alteia. Desigur, cercetările sînt abia la început, dar mecanismul de blocare a hormonilor steroizi în dezvoltarea insectelor, cu ajutorul aminelor, deschide un drum nou în activitatea de combatere a insectelor dăunătoare agriculturii și silviculturii, prin folosirea unor substanțe cu activitate biologică mai specifică și mai intensă, care duce în mod implicit la utilizarea unor cantități mai mici de substanțe active și la o reducere corespunzătoare a poluării mediului înconjurător.

Îmbunătățiri în fabricarea hidrazinei

La fabricarea hidrazinei prin procedeul Raschig, aplicat industrial de peste șase decenii și care constă din oxidarea amoniacului cu hipoclorit, folosind acetona, pentru formarea unei azine ca intermediar, s-au adus în ultimii ani multe îmbunătățiri. Cu toate acestea, procedeul este departe de a fi satisfăcător, pe de o parte datorită cantităților mari de clor care rezultă ca subprodus, iar pe de altă parte datorită consumului mare de energie. Un grup de cercetători francezi aparținînd grupului Ugine — Kuhlman a pus la punct un nou procedeu deosebit de interesant din punct de vedere economic, care se bazează pe descoperirea faptului că amoniacul, apa oxigenată și o cetonă, ca, de exemplu metiletilcetona, reacționează în prezența unei amide și a unor mici cantități de fosfați folosiți drept catalizator, formînd un intermediar care hidrolizează cantitativ la hidrazină și un compus carbonilic, care este reciclat. Randamentul în hidrazină este de peste 75%. Procedeul a fost comunicat pentru prima dată la prima conferință internațională de sinteză organică care s-a ținut în luna august 1974 în Belgia. Pe baza rezultatelor pozitive obținute într-o instalație-pilot, s-a construit o instalație semiindustrială ce va fi pusă în funcțiune anul acesta; se speră că în anul 1977 va fi pusă în funcțiune o instalație industrială a cărei capacitate de producție nu a fost încă dată publicității. Utilizările hidrazinei sînt într-o continuă creștere. În afara folosirii ei ca un component al combustibilului pentru rachete, hidrazina este folosită pentru eliminarea oxigenului din apa folosită în cazane, pentru a preveni coroziunea acestora. Producția de hidrazină a țărilor capitaliste este estimată la circa 25 000 t/an. Mecanismul de formare a hidrazinei prin noul procedeu este următorul: cetona reacționează cu amoniacul cu formarea unei imine ca intermediar. Aceasta preia un atom de oxigen din molecula apei oxigenate, formînd un inel oxiranic activ care reacționează cu a doua moleculă de amoniac, cu formare de hidrazină. În final, reacționează hidrazina cu cetona, formînd azina precursoare hidrazinei. Rolul catalitic jucat de amidă și de acid fosforic constă în producerea unui iminoperacid, prin reacție cu apa oxigenată.
Avantajul esențial al noului procedeu constă în faptul că nu este limitată mărimea reactorului, spre deosebire de procedeul Raschig, în care, chiar în proces continuu, datorită formării a 6 t sare ca subprodus pentru fiecare tonă de hidrazină, capacitatea de producție maximă a unei linii tehnologice este de 30 t hidrat de hidrazină zilnic.

Utilizarea industrială a enzimelor

Un procedeu foarte interesant de utilizare industrială a enzimelor, fără extracția și purificarea acestora din celulele microorganismelor în care se găsesc, constă în mobilizarea celulelor pe un suport de colagen și folosirea microorganismelor în aceste condiții în scopuri industriale.
Se poate cita în acest sens conversia D-glucozei în D-fructoză cu ajutorul unei culturi de *Streptomyces Venezuelas*, care conține în celulele sale, printre alte enzime, și izomeraza glucozei. Metoda nu prezintă numai un interes industrial, ci și medical.
Administrată pe suport de colagen în sînge, acest microorganism poate reduce nivelul de glucoză din sînge la diabetici. În prezent se studiază condițiile de obținere a microorganismelor care să conțină cantități cît mai mari de izomeraze. Celulele microorganismelor sînt fixate de colagen prin legături fizicochimice, formînd o membrană complexă rezistentă mecanic și durabilă din punct de vedere hidrotermic. Celulele microbiene astfel mobilizate se comportă ca un biocatalizator, a cărui activitate își înjumătățește intensitatea în perioade de 50—200 de zile. Un alt proces, de asemenea deosebit de interesant ca perspectivă, de folosire a biocatalizatorilor imobilizați pe un suport, constă în fabricarea glutamatului monosodic din dextroză sub acțiunea enzimatică a *Corynebacterium glutanicum*. O analiză economică duce la concluzia că investiția specifică pentru obținerea glutamatului de sodiu prin acest procedeu reprezintă 40% din cea a unei instalații ce folosește unul dintre procedeele convenționale.

Îngrășăminte

În scopul obținerii unor îngrășăminte complexe cît mai concentrate și la un preț de cost cît mai redus, organizația nord-americană TVA a cercetat efectele pirolizei ureofosfaților, precum și ale amonizării acidului ortofosforic în două trepte. În prezent, în numeroase țări, producerea îngrășămintelor în forme foarte concentrate au ajuns în fază industrială, dar dificultățile care apar în manipularea acestora, sub formă lichidă sau de suspensie, limitează utilizarea lor. În general, cele mai mari dificultăți au fost întîmpinate cînd produsele fluide au devenit gelatinoase sau foarte vîscoase, datorită hidratării unor ioni ca aluminiul, fierul și magneziul, care au rămas în suspensie. Piroliza ureofosfaților duce la formarea unor amestecuri foarte solubile de uree și polifosfați de amoniu cu lanțuri scurte. Un ureofosfat relativ pur poate fi cristalizat dintr-un amestec de uree și acid fosforic obținut pe cale umedă.
Pe această cale se recuperează circa 80% din P_2O_5 introdus în reacție, iar în produsul finit se regăsesc circa 10%, din cantitatea inițială conținută în acidul fosforic, de ioni de fier, aluminiu și magneziu. Ureofosfatul rezultat conține peste 17% N și 45% P_2O_5. El poate fi utilizat direct ca îngrășămînt, dar poate fi

adăugat și în îngrășămintele lichide. Studiile de piroliză a ureofosfatului s-au efectuat la temperaturi cuprinse între 100 și 200°C timp de 85 min. Pentru a se evita pătrunderea umidității atmosferice în timpul pirolizei, în reactor se introduce azot uscat. Pierderea de greutate ce apare în timpul pirolizei, provocată de volatilizarea amoniacului și a bioxidului de carbon, crește cu durata și temperatura de lucru a pirolizei. Inițial piroliza este exotermă, dar după ce atinge un punct critic devine endotermă. În primele cinci minute ale pirolizei, cea mai importantă reacție este cea de condensare a polifosfaților. În această etapă se formează lanțuri de polifosfați conținînd 2—3 unități. Pentru evitarea biuretului, care poate precipita, înainte de piroliză, ureofosfatului i se adaugă fosfat monoamoniacal. Întrucît în aceste condiții viteza de piroliză a polifosfatului scade, se adaugă amoniac în reactor în timpul pirolizei. Polifosfații prezintă proprietăți speciale în ceea ce privește creșterea solubilității fosfaților de amoniu, blocînd impuritățile metalice. Astfel, prin adaos de polifosfați se poate fabrica un îngrășămînt în suspensie cu o concentrație de 12—40—0 care are caracteristici de curgere satisfăcătoare. Într-o instalație-pilot pusă în funcțiune la TVA se obține un îngrășămînt 11—39—0 în care acidul fosforic este amonizat în două trepte. În prima treaptă de amonizare se introduc circa 75% din amoniacul necesar. Reacția fiind exotermă, temperatura masei de reacție atinge 105 °C, permite cristalizarea impurităților metalice. În cea de-a doua treaptă de amonizare temperatura de lucru este de circa 80 °C. Timpul de amonizare în prima treaptă este de 30—60 și 15—30 min în a doua treaptă.
Depozitarea unor suspensii de tipul 11—39—0 indică încă modificări ale viscozității în timp. Viscozitatea acestor îngrășăminte variază între 500 și 800 CP. Îngrășăminte în suspensie de tipul 21—7—7, 14—14—14 sau 5—15—30 au fost depozitate două săptămîni, fără a-și modifica sensibil viscozitatea.

E.C.N. nr. 37, 38, 1974; Chem. Ind. nr. 9, 1974

O metodă nouă de fabricare a anhidridei ftalice

Noul procedeu pentru obținerea anhidridei ftalice, denumit „Chauny 71" elaborat de firma Rhone-Progil și care folosește ca materie primă *o*-xilen, a fost aplicat industrial prima dată la Chauny — Franța. Din motive economice, s-a renunțat la procedeul care are la bază naftalina, pentru că *o*-xilenul este mai ieftin. La început s-a păstrat catalizatorul inițial, însă au apărut greutăți datorită selectivității nesatisfăcătoare a acestuia. Astfel, se obțineau cantități prea mari de anhidridă maleică, a crescut temperatura de reacție de la 500—550 la 550—580 °C, așa încît reactorul trebuia răcit cu mercur. Cu ajutorul unui catalizator cu selectivitate mai bună, s-a obținut o scădere apreciabilă a cantității de aer necesară oxidării (de la 33 părți aer la 22 părți/unitate de *o*-xilen) care, combinată cu scăderea temperaturii de reacție, a dus la o economie de fonduri și energie.
Pentru oxidare, într-un vaporizator se amestecă *o*-xilenul lichid cu aerul preîncălzit. Energia pentru preîncălzire este cea recuperată din proces. Amestecul intră apoi într-un reactor cilindric, umplut cu un catalizator de tip titan — vanadiu. Randamentul este destul de ridicat, și anume 210 g *o*-xilen/l catalizator și oră. Căldura de reacție se recuperează sub formă de abur de 50 atm. Anhidrida ftalică solidă este separată mai întîi într-o baterie de condensatoare, apoi este topită și este purificată într-o coloană de distilare, de acidul benzoic și anhidrida maleică. Pentru a atinge o puritate de 99,8%, este necesară o nouă distilare în vid.
Gazele rezultate în procesul de oxidare sînt arse, iar căldura este recuperată. Pentru un randament de transformare de 95%, consumul specific de *o*-xilen este de 0,95 t/t anhidridă ftalică.
Economicitatea procedeului este dată de consumul redus de abur, și anume 4 t/t anhidridă ftalică.
Uzina din Chauny, cu o capacitate anuală de 16 500 t, produce din anul 1971 și va fi mărită pînă în anul 1975 la 40 000 t, iar mai tîrziu la 80 000 t.

Chem. ing. tech. nr. 15, aug., 1974

Difracția neutronilor lămurește structura sărurilor de tipul K C P

Studiile efectuate la Argonne National Laboratory asupra difracției neutronilor, au pus într-o lumină nouă structura sărurilor pătrat-plane ale platinei, de tipul $K_2Pt(CN)_4 . Br_{0,3}\ 3H_2O$, numite KCP.
Căutarea de superconductori rezistenți la temperatură înaltă a dat naștere la mai multe studii privind materialele conductoare care nu sînt metale pure. Sărurile de tipul KCP s-au dovedit interesante întrucît sînt „conductori unidimensionali". La temperatura camerei, acestea conduc bine electricitatea pe o axă, dar acționează ca izolatori la trecerea curentului electric perpendicular pe acea axă. Conductibilitatea unidimensională a KCP scade brusc la temperaturi joase transformîndu-le astfel în izolatori perfecți.
Studierea cu ajutorul razelor X a sărurilor K C P efectuată în 1968 a pus în evidență, grupe $Pt(CN)_4^{-2}$ aparent plane îngrămădite în jurul unei axe, astfel încît formează lanțuri platină — platină, în care atomii metalici sînt la o distanță de 2,89 Å, doar cu 0,11 Å mai mare ca în platină. Cercetările respective sugerează, de asemenea, o structură centrosimetrică, grupul spațial P_4 m m m producînd dezordinea cationilor de potasiu și a anionilor de brom.
Cercetătorii au conchis că această conductibilitate, asemănătoare celei metalice, de-a lungul axei paralele cu lanțurile platină — platină reiese din suprapunerea orbitalilor d_z2 ai platinei în stare bivalentă. Această imagine nu explică, însă, pierderea conductibilității la temperaturi joase.
Studiile privind difracția neutronilor au dus la revizuirea modelelor de structură a cristalelor și moleculelor de K C P. Structura este necentrosimetrică; grupul spațial este P r m. m. Grupele $Pt(CN)_4^{-2}$ nu sînt chiar plane; cationii de potasiu sînt în ordine, dar localizați asimetric, ca moleculele de apă. Ionii de brom ocupă două locuri în rețeaua dezordonată, în loc de unul. Aceste noutăți au putut fi obținute datorită puterii superioare a difracției neutronilor, în comparație cu difracția cu raze X, pentru localizarea atomilor ușori în compușii metalelor grele.
Implicațiile noilor descoperiri structurale nu sînt încă clare, dar se exclude posibilitatea ca o simplă distorsiune centro — necentrosimetrică să fie cauza scăderii conductibilității la temperaturi coborîte. Descoperirea va explica unele date experimentale. Poate cea mai semnificativă este descoperirea a două amplasamente diferite ale bromului la o distanță între ele de 1 Å. Cele două poziții nu pot fi ocupate simultan, dar se află probabil în legătură cu dezordinea dinamică la temperatura camerei și cu un fenomen de ordonare la temperaturi scăzute.

C.E.N., 19 aug., 1974

Laser-ul cu HF — sursă de mare energie

O nouă proiectare a laserilor chimici poate face din aceștia o sursă de energie care să inițieze fuziunea nucleară. În principiu, o îmbunătățire adusă laserului cu HF a arătat că acesta poate converti energia electrică în energie laser, cu randament de 250%, făcînd posibilă apropierea pulsurilor laser de 1 mil. J. Detaliile procesului laser au fost prezentate de curînd la sesiunea societății American Chemical Society. Reacția hidrogen - fluor este foarte exotermă și transformarea energiei în energie laser nu este ceva nou. Nouă este însă tehnologia necesară declanșării reacției chimice și desfășurării rapide a acesteia, pentru obținerea de maximum de energie.
Un electron cu energie înaltă inițiază într-un tub laser reacția între un amestec format din flour, oxigen, hidrogen și hexafluorură de sulf. Oxigenul previne declanșarea reacției dintre fluor și hidrogen, înainte de a fi aplicat pulsul de electroni „inițiatori". Hexafluorura de sulf este o sursă adițională de fluor reactiv. Într-o experiență recentă, mai puțin de 1 000 J energie electrică au produs peste 2300 J energie laser, la un impuls de 30 n.s. Acest randament mare face posibilă obținerea de impulsuri laser de peste 1 mil. J. Cheia procesului o constituie presiunea înaltă a amestecului de reacție. Odată atins țelul privind reducerea timpului de impulsie la 2,5 n.s. și obținerea unei emisii laser de circa 1 mil. J, se va face un nou pas spre ingineria unui model de laser pentru experiențe de fuziune.

C.E.N. 22 iul., 1974

„Cracarea" apei

General Electric Comp. din S.U.A. studiază intens diferite metode de a „craca" apa cu ajutorul energiei nucleare, pentru a produce hidrogen pe scară mare, care apoi să fie utilizat ca materie primă în industria chimică sau drept carburant lichid.
A fost dezvoltat un proces termochimic în circuit închis, care implică cinci sau șase faze de separare. Apa este supusă unor reacții în serie, care duc la formarea unui compus instabil, din care apoi hidrogenul este pus ușor în libertate. Temperatura de 500—600°C este furnizată de reactoarele nucleare. Se consideră posibil un preț de cost al hidrogenului de 2,75 dolari/mil. BTU.

Nitrarea produselor aromatice

Se extinde tot mai mult procedeul Biazzi (Elveția) de nitrare a produselor aromatice. Acest procedeu de nitrare continuă s-a aplicat prima dată la obținerea nitroglicerinei. Viteza sa mare de reacție, care conduce la un timp redus de retenție, a făcut să fie aplicat și la nitrarea altor produse organice. Astfel, benzenul și omologii benzenului pot fi nitrați în proces continuu la mono-nitroderivați. O nitrare în continuare la derivați di- și tri- nitro- poate fi efectuată mult mai energic.

Nou combustibil pentru motoare

Societatea Goodyear a patentat de curînd un nou combustibil pentru motoare, care nu conține plumb și care permite reducerea poluării mediului înconjurător cu 65%, în comparație cu combustibilii folosiți curent. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu un amestec format din: 25% alcool butilic terțiar, 3% apă și 72% benzină.

Equa — înlocuitor al zahărului

U. S. Food and Drug Administration a autorizat folosirea unui nou înlocuitor al zahărului, comercializat sub denumirea de Equa. Se afirmă că noul produs este de 180 de ori mai dulce decît zahărul, principalii componenți ai acestuia fiind fenilalanina și acidul aspartic, doi amino-acizi ce se găsesc în stare naturală. Spre deosebire de zaharină și ciclamat, Equa este metabolizată ca o proteină și este asimilată în același mod ca orice aminoacid. Denumirea sa chimică este L-aspartil-L-fenilalanin-metil ester.

Curățirea reactoarelor de PVC

GAF Corporation a elaborat o soluție nouă pentru curățirea reactoarelor de policlorură de vinil, atunci cînd este necesar. În acest scop, se propune utilizarea unui solvent, și anume N-metil-2-pirolidona, care dizolvă polimerul rezidual, evitînd astfel expunerea muncitorilor la contactul cu clorura de vinil, acuzată în ultimul timp ca fiind responsabilă pentru producerea cancerului la ficat.
De asemenea, se reduce și concentrația în clorură de vinil a atmosferei din secția de polimerizare, asigurîndu-se limita impusă în ultimul timp, deoarece aceasta crește foarte mult atunci cînd se deschid reactoarele pentru curățare.

Prelucrarea acidului fosforic

Societatea Israel Mining Ind. (IMI) oferă spre aplicare două procedee de prelucrare a acidului fosforic pe cale umedă, și anume: unul de „limpezire" și altul de „purificare". În primul caz, acidul fosforic concentrat este fracționat în două părți, și anume una mai mare, care formează acidul limpezit, și alta mai mică, ce conține toate impuritățile existente inițial. În acest scop folosește ca solvent diizopropileterul. Procedeul este aplicat în Mexic, într-o instalație ce aparține societății FFM.
Cel de-al doilea procedeu de „purificare", denumit de IMI, și procedeul „Standard", care este aplicat într-o instalație din cadrul combinatului de la Arad — Israel, folosește ca agent de extracție a acidului fosforic alcoolul izoamilic. În acest caz, roca fosfatică este tratată cu acid clorhidric, acidul fosforic format fiind apoi separat și purificat cu ajutorul alcoolului amintit.

Izotopi pentru spitale

Prima livrare de izotopi pentru uz medical — stronțiu 82 — de la instalația de mezoni din Los Alamos marchează, în S.U.A., începutul unui program de lungă durată, în vederea asigurării cu izotopi a diferitelor spitale.
Stronțiul 82 a fost obținut prin bombardarea molibdenului cu protoni, 800 M.e.V. Izotopul 82, folosit actualmente în medicină, este Rubidiu 82, al cărui timp de înjumătățire este de 75 s; timpul de înjumătățire al stronțiului 82 este de 75 zile.

Catalizatori superiori

La Universitatea din Carolina s-au pus la punct doi catalizatori cu caracteristici superioare pentru reacțiile de metanizare și hidrogenare. S-a constatat că borura de cobalt și hidrura de nichel sînt superioare nichelului Raney, datorită unei caracteristici deosebite a legăturii de hidrogen.

Bacteriile transformă mercurul

Cercetătorii de la New Mexico Institute of Mining and Technology afirmă că mercurul poate fi transformat în metilmercur cu ajutorul bacteriilor sau al ciupercilor din apa naturală aerată. De asemenea s-a constatat că nu sînt necesare condiții anaerobe pentru a converti mercurul în forme asimilabile.

Teflonul fixează praful

Harshow Chemical folosește un procedeu propriu de obținere a pulberilor fără degajare de praf folosind politetrafluoretilena, cunoscută și sub numele de teflon. Adăugat în moara cu bile, unde are loc măcinarea, într-o proporție de 0,005—0,1%, teflonul generează o pîslă care împiedică prăfuirea, dar care nu modifică proprietățile chimice ale materialelor tratate.

· cooperare - dezvoltare

Uniunea Sovietică construiește, în colaborare cu Union Carbid, o instalație pentru producerea anuală a 1 mil. t *n*-parafine, care va lucra după procedeul Isosiv.
n-Parafinele se vor utiliza la fabricarea derivaților olefinici, a aditivilor pentru lubrifianți și a produselor de biosinteză. Investițiile urmează să se realizeze în circa 18 luni.

★

În zona industrială a Alexandriei — Egipt, se va construi, cu asistența tehnică a firmei Uhde, un mare complex, care va produce zilnic 1 000 t amoniac și 1 550 t uree.
Ca materie primă se vor utiliza gazele naturale de la Abu Ouir. Investițiile sînt evaluate la 204 mil. D.M.

★

Pentru a atinge în anul 1983 o producție anuală de amoniac de 5,7 mil. t, așa cum prevede planul de industrializare a Iranului,

la Shiraz se va construi un combinat de îngrășăminte cu azot, care va produce zilnic 1 200 t amoniac, 1 500 t uree, 300 t acid azotic și 400 t azotat de amoniu. Intrarea în funcțiune va avea loc în 1977.
Instalația de amoniac se va realiza cu ajutorul tehnic al firmei Humphreys — Glasgow și va costa 17 mil. lire, iar cea de uree, care va lucra după procedeu Stamicarbon, cu societatea Heurtey.

★

La Tirana, Proforma State, cu ajutorul tehnic și material al R. P. Chineze va realiza o instalație de produse farmaceutice, care va satisface în întregime necesarul intern.

★

Nobel Hoechst Chemie construiește în Franța, la Lillebonne, o fabrică de acetaldehidă cu o capacitate anuală de 100 000 t. Aceasta urmează să fie gata în anul 1977 și va costa 70 mil. franci.

★

La Vlissingen — Olanda, se investesc 3 mil.dolari pentru dezvoltarea instalației existente de produse organo-metalice. Capacitatea acesteia se va dubla, ajungînd pînă în 1975 la 3 000 t/an.

★

În zona orașului Anvers a început construcția unei fabrici pentru producerea intermediarilor necesari industriei de coloranți, pe care o realizează Bayer și CIBA — Geigy.
Darea în funcțiune va avea loc în anul 1977.
Printre aceste produse se numără: antrachinona și derivații acesteia, acizii naftolsulfonici și aminonaftol sulfonici. Capacitatea de producție variază între o tonă și cîteva tone pe zi.

★

În Anglia, la Stratford, firma Albright — Wilson construiește o instalație pentru producerea anuală a 1 500 t acid fosforos, care urmează să fie gata anul acesta.
Această societate este unul dintre marii producători de acid fosforos, un produs necesar la fabricarea fosfiților utilizați în industria farmaceutică, în chimicalele de laborator, precum și ca stabilizator pentru policlorura de vinil.

★

La Baytown-Texas se montează o instalație experimentală pentru gazeificarea cărbunelui, care va costa 40 mil. dolari. Aceasta va lucra după procedeul Exxon și va avea o capacitate zilnică de 500 t cărbune. Intrarea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1976.
Fabrica de la Baytown face parte din programul de cercetare al firmei Exxon, pentru care sînt prevăzute 200 mil. dolari.
Pe baza datelor ce se vor obține, se prevede a se realiza o mare fabrică, cu o producție anuală de 2500 mil. m^3 gaz natural sintetic din 7—11 mil. t cărbune.

★

Firma belgiană UCB a comunicat despre experimentarea cu succes a unui nou procedeu de fabricare a anhidridei maleice, folosind ca materie primă butanolul. Datele de pilot au arătat că productivitatea catalizatorului este aceeași ca în metoda convențională pe bază de benzen.

O atenție deosebită s-a dat fazei de purificare continuă, obținîndu-se randamente de 98%.
Pe baza acestor rezultate, U C B va pune în funcțiune la Ghent o fabrică semiindustrială, iar ulterior va transforma o instalație existentă care folosește benzenul.

★

La Lake Huron, Canada se construiește cea de-a doua fabrică de apă grea, pe baza unui contract semnat de Ontario Hydero cu Lummus Co. Aceasta va costa 382 mil. dolari și va produce anual 650 t. Darea în funcțiune este planificată pentru anul 1977. Prima fabrică produce din aprilie 1973.

★

Societatea iugoslavă RTB Bor, cel mai mare producător de cupru din țară, construiește în colaborare cu Hungarian Chemical Industry Association, noi instalații pentru producerea intermediarilor necesari la fabricarea îngrășămintelor, și anume: o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de 450 000 t/an, alta de acid fosforic de 150 000 t/an și una de fosfați de amoniu de 200 000 t. Acestea vor fi amplasate în cadrul complexului de la Prahova. Investițiile se ridică la 80 mil. dinari, din care Ungaria va contribui cu echipament în valoare de 20 mil. dinari.

★

De curînd, Iugoslavia a semnat un contract de colaborare cu firma Lurgi, privind realizarea combinatului de îngrășăminte complexe de la Zlatova-Macedonia. Contractul prevede o fabrică de acid fosforic cu o capacitate anuală de 50 000 t, care va lucra după metoda Fison, o instalație de fosfat monoamoniacal (MAP) pudră de 350 t/zi după procedeul Minifos și o unitate pentru obținerea îngrășămintelor granulate NP și NPK de 650 t/zi. Sortimentele de bază vor fi 17—17—17; 12—30—16 și 7—22—14. Ca adaos suplimentar de azot se va folosi ureea. Acidul sulfuric necesar se va produce într-o instalație de 450 t/zi, a cărei construcție a început la sfîrșitul anului 1973. Întregul combinat urmează să fie gata la finele anului 1976.

★

În anul 1973 au început lucrările de construire a unei noi fabrici de PVC, la Kzinbarcika, în Ungaria. Instalația prevăzută să funcționeze în 1978, va produce 150 000 t PVC praf/an. Noua fabrică va include patru unități; fiecare din ele va fi prevăzută cu utilajul cel mai modern, achiziționat de la societăți japoneze, americane și italiene. Pe malurile rîului Sajo, în apropierea noii uzine, vor fi amplasate instalații pentru purificarea apelor reziduale. Începînd cu anul 1978 fabrica va livra anual, Poloniei, 20 000 t PVC rezistent la șocuri. În schimb, Ungaria va primi mătase din poliester și fire tăiate.

★

La Moscova a fost semnat un acord ungaro-sovietic privind participarea Ungariei la extinderea Combinatului de fosfați de la Kinghisep. Potrivit contractului, Ungaria va livra utilaj chimic și mașini, precum și mărfuri de larg consum în schimbul cărora, în decurs de zece ani, va primi îngrășăminte complexe pe bază de fosfați din U.R.S.S. La extinderea combinatului de la Kinghisep, realizată în cadrul programului complex al țărilor membre ale C.A.E.R., vor participa, alături de Uniunea Sovietică și Ungaria, Bulgaria, Cehoslovacia și R. D. Germană.

▲ ▲ ▲

din țările socialiste

Perspectivele industriei petroliere Iugoslave

Potrivit planurilor de dezvoltare economică pe termen lung, rafinăriile din R.S.F. Iugoslavia vor produce, începînd din 1980, 24 mil. t. produse petroliere, adică dublul cantităților obținute în prezent. Anul trecut, cele cinci rafinării iugoslave au prelucrat 10 mil. t. țiței. Pentru atingerea acestui țel, în decursul viitorului plan cincinal se vor construi noi rafinării și se vor extinde capacitățile existente. La Kopar, portul iugoslav cel mai septentrional de la Marea Adriatică, a și început construirea unei rafinării cu o capacitate anuală de 8 mil. t, bazată pe cea mai modernă tehnologie.

Pentru a reduce cheltuielile de transport al țițeiului importat (Iugoslavia importă două treimi din necesarul economiei sale) se preconizează construirea primei conducte magistrale între portul Omiș și marile rafinării de la Sisak, Bosanski Brod, Novi Sad, Pancevo și Lendova; conducta va avea o lungime de 735 km și o capacitate de transport de 34 mil. t de țiței anual.

În același timp se vor intensifica lucrările de prospectare din Banatul de nord și din platoul subcontinental al Mării Adriatice.

În 1974, producția internă de țiței a Iugoslaviei a fost de ordinul a 3,5 mil. t, cantitate extrasă din exploatările petrolifere din Croația și Voivodina. Specialiștii afirmă că producția de „aur negru" se va dubla în anii următori, zăcămintele petrolifere iugoslave fiind capabile să asigure aproximativ 7 mil. t țiței anual.

Un nou material plastic polonez

De mai mulți ani specialiștii de la Institutul de chimie industrială din Polonia se preocupă de folosirea polietilenei de joasă densitate în domeniile pentru care se apelează la importul de polietilenă de înaltă densitate. Ca rezultat al colaborării acestor specialiști cu Uzina petrochimică din Kedzierzen și Institutul de sinteză organică din Blachownia, s-a reușit să se obțină un nou material plastic, denumit blenden, care satisface toate exigențele fabricilor producătoare de folii, butelii, butoaie, găleți și altele. Blendenul este cu 20% mai ușor decît polietilena, poate fi modelat cu ușurință, are o stabilitate ridicată la temperatură (rezistă la sterilizare în apă fierbinte), este mai rigid decît polietilena de joasă densitate și poate fi folosit în instalații frigorifice pînă la temperaturi de —40°C. La aceeași rezistență folia din blenden este de patru ori mai subțire decît cea din polietilenă. Produs în cantități reduse în 1973, blendenul a început să fie realizat pe scară industrială la Uzinele chimice din Blachownia.

Folosirea plasmei „reci" în industrie

Potrivit declarațiilor conducătorilor Institutului de termofizică siberian aparținînd Academiei de Științe a U.R.S.S., Samson Kutateladze și M. Jukov, plasma de joasă temperatură devine un auxiliar prețios în tehnologiile chimice moderne. Se cunosc deja o serie de procese chimice conduse la temperaturi între +15 000 și +20 000°C și se analizează posibilitatea creării unor reactoare în faza gazoasă cu temperaturi de funcționare de pînă la +50 000°C. Un asemenea gaz este denumit „plasmă rece", spre deosebire de plasma „fierbinte" care atinge temperaturi de peste un milion de grade.

În plasma „rece" viteza reacțiilor chimice crește de sute și, respectiv, mii de ori. Apare astfel posibilitatea înlocuirii reactoarelor voluminoase prin reactoare minuscule. Vitezele de mișcare a amestecurilor gazoase care intră în reacție cresc și ele la valori de sute și mii de ori mai mari decît cele din reactoarele chimice actuale. Aceasta deschide perspectivele realizării unor reactoare cu caracteristici cu totul noi sub aspectul presiunii și densității gazelor. Plasma de joasă temperatură devine elementul de bază al unor noi metode de extragere a metalelor din minereuri, de obținere a unor pulberi suprafine și a unei serii întregi de materiale cu proprietăți dinainte stabilite.

Magnezita (artificială)

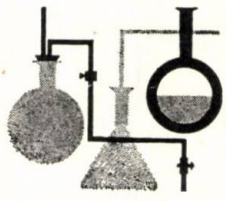
Experiențe desfășurate timp de zece ani la unitatea de producție din Tiszavarkony a Întreprinderii pentru industria magnezitei din R.P. Ungară au dus la punerea la punct, în premieră mondială, a unei tehnologii de fabricare a magnezitei artificiale. La aceste lucrări au participat mai multe institute de cercetări științifice din R.P. Ungară și U.R.S.S. Substanța obținută rivalizează, în ceea ce privește proprietățile fizice și chimice, cu cele mai bune magnezite importate, pe care, de altfel, le va înlocui treptat.

Soluție pentru ignifugarea țesăturilor

Întreprinderea de țesături decorative „Welur" din Kietrz a obținut o soluție specială de ignifugare destinată impregnării stofelor de mobilă și a țesăturilor decorative. Această soluție conține rășini sintetice, oxizi de metale grele, hidrocarburi clorurate și substanțe-tampon; rolul substanțelor-tampon este de a împiedica pătrunderea în adîncime a soluției care trebuie să formeze un strat fin superficial. Invenția specialiștilor din Kietrz a fost brevetată.

Plastifianți pentru policlorura de vinil

În R.P. Polonă a fost elaborată o nouă tehnologie de obținere a plastifianților pentru clorura de vinil bazată pe valorificarea deșeurilor de acizi organici rezultate din oxidarea *p*-xilenului cu acid azotic. La Combinatul petrochimic din Blachownia aceste deșeuri (în cantitate de circa 800 t) erau depozitate pînă acum în vederea arderii. Se apreciază că prin valorificarea lor se vor realiza economii anuale în valoare de 10 mil. zloți.



documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Relaţii pentru reprezentarea datelor p, V, T la lichide. Pentru reprezentarea izotermelor p, V,T ale lichidelor au fost propuse numeroase relaţii. Acestea au fost mai mult sau mai puţin fundamentate teoretic şi stabilite deseori pentru aplicaţii speciale. Cele mai uzuale sînt relaţiile lui Tait, Hayward, Hudleston şi Chaudhuri. Pentru efectuarea unei comparaţii critice între diferitele relaţii, acestea au fost verificate pe baza unui material experimental, obţinut prin măsurători făcute pe 46 de substanţe, la presiuni 0—2000 kp/cm^2 şi la temperaturi între 25—80°C. Pentru reprezentarea izotermelor s-a dovedit cea mai corespunzătoare relaţia lui Tait. La izobare aproape liniare, relaţia lui Witt a dat rezultate satisfăcătoare pentru reprezentarea dependenţei presiunii şi temperaturii.

Hötte, F., Chim. Ing. Tech., **46**, nr. 18, oct. 1974, p. 762—767.

Influenţa presiunii asupra solubilităţii $CaCO_3$, CaF_2 şi $SrSO_4$ în apă. S-au stabilit produsele de solubilitate în apă în cazul a trei săruri puţin solubile, $CaCO_3$, CaF_2 şi $SrSO_4$, la presiuni pînă la 1000 atm şi la diferite temperaturi între 0 şi 35°C şi s-au comparat ΔV, calculat din măsurători, cu ΔV teoretic, calculat din volumele molare parţiale, considerînd că fazele solide în echilibru sînt săruri anhidre.
S-a stabilit că numai în cazul $SrSO_4$, în regim de temperatură înaltă-presiune joasă, şi în cazul CaF_2 dependenţele de presiune a solubilităţii sînt în concordanţă cu cele prezise pentru săruri anhidre.
În cazul $SrSO_4$, la presiuni peste 500 atm şi temperaturi de 0 şi de 22°C, şi în cazul $CaCO_3$, produsele de solubilitate sînt mult mai mici decît cele obţinute din calcule bazate pe săruri anhidre. De aici se postulează că acest fapt ar putea fi atribuit formării unor hidraţi cristalini ($SrSO_4 \cdot 3H_2O$, respectiv $CaCO_3 \cdot H_2O$.).

Macdonald, R. W. şi North, N. A., Can. J. Chem., **52**, nr. 18, sept. 1974, p. 3181—3186.

Oxizii de carbon: CO şi CO_2. După ce sînt enumera e posibilităţile de obţinere şi folosire ale monoxidului şi bioxidului de carbon sînt prezentate tabele şi grafice precise pentru evaluarea rapidă a majorităţii proprietăţilor fizice şi termodinamice ale celor două gaze, şi anume: proprietăţile critice, presiunea de vapori, căldura de vaporizare, capacitatea calorică, densitatea, tensiunea superficială, viscozitatea, conductivitatea termică, căldura de formare şi energia liberă de formare. Sînt indicate, în majoritatea cazurilor, relaţiile după care au fost calculate constantele, corecţiile aplicate şi devierile maxime.
Articolul are numeroase referinţe bibliografice.

Yanos, C. L., Li, K. Y. şi Kuo, C. H., Chem. Eng., **81**, nr. 20, sept. 30, p. 115—122.

Influenţele unor adaosuri la reacţia în stare solidă. I. Un studiu cinetic al influenţelor unor halogenuri asupra formării $MgAl_2O_4$. A fost studiată influenţa unor adaosuri asupra formării $MgAl_2O_4$, interpretările fiind efectuate pe bază de date cinetice. Probele au fost pregătite amestecînd MgO şi α-Al_2O_3 (pulbere) cu 10% mol de diferite halogenuri de metale alcaline şi alcalino-pămîntoase (LiF, NaF, MgF_2, CaF_2, BaF_2, NaCl, $CaCl_2$) şi încălzindu-le izotermic în atmosferă de N_2, la temperaturi de 670—1142 şi 1190—1360°C; în paralel s-au pregătit în condiţii similare probe fără adaosuri la halogenuri. S-a găsit că acţiunea de promotare descreşte în ordinea $LiF \geqslant NaF > BaF_2 > MgF_2 > > CaF_2$, cationii fluorurilor avînd un rol important la accelerarea difuziunii. O comportare similară se pare că au şi adaosurile de cloruri.

Shimada, S., Furuichi, R. şi Ishii, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, nr. 8, aug. 1974, p. 2026—2030.

Activitatea catalitică a unor oxizi micşti pentru depolimerizarea paraldehidei. A fost studiată depolimerizarea paraldehidei în benzen, folosindu-se drept catalizatori: SiO_2-TiO_2, SiO_2-ZrO_2, Al_2O_3-ZrO_2, TiO_2-ZrO_2, Al_2O_3-TiO_2, calcinaţi la diferite temperaturi. S-a stabilit că viteza de depolimerizare este de ordinul unu în raport cu concentraţia în paraldehidă. Aciditatea la $pK_a \leqslant -3{,}0$ creşte cu creşterea temperaturii tratamentului termic al catalizatorilor pînă la un maxim, după care scade la continuarea creşterii temperaturii. Există o corelaţie între aciditate şi activitatea catalitică.

Walvekar, S. P. şi Halgeri, A. B., Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, nr. 8 aug. 1974, p. 1927—1929.

INGINERIE CHIMICĂ

Noi direcţii în transferul de căldură. Schimbătorul de căldură cu curgere permite recuperarea unei energii considerabile — uneori chiar peste 95% — printr-o etanşare şi dezetanşare simultană a curentului condensat. Se dă descrierea unui asemenea tip de schimbători şi se discută modul lui de funcţionare. De asemenea, sînt menţionate diferite modele dezvoltate în ultimii ani. Schimbătorul de căldură cu curgere este aplicat, în special, în procesul de inversiune a punctului de topire. Acest proces, ca şi procesul de congelare indirect, programat, sînt eficace din punct de vedere termodinamic. Conduse direct, ambele procese necesită un consum de energie la desalinarea apei de mare de 30—35 kWh/1000 gal de apă proaspătă produsă; la ape salmastre consumul de energie este mai mic. Procesul de congelare indirect, programat, este universal şi poate fi aplicat la separarea înaintată a amestecurilor atît apoase, cît şi neapoase.

Cheng, Chen-yen, Chem. Eng., **81**, aug. 1974, p. 82—88.

Folosirea absorbţiei selective la un proces universal. Este descris procesul Trencor-M aplicabil la purificarea gazelor ce conţin sulf, cum sînt gazele reziduale provenite de la unităţi Claus, instalaţii de gazeificarea cărbunilor, gaze de rafinărie etc.
Procesul constă în tratarea gazelor reziduale pe cale catalitică (catalizator de metal nobil) pentru a converti compuşii cu sulf în hidrogen sulfurat. Se lucrează într-un reactor cu o singură treaptă, la circa 550°F, conversia fiind independentă de temperatură. Curentul de gaze, bogat în hidrogen sulfurat, trece într-un absorbitor cu o soluţie regenerată, după care soluţia cu hidrogenul sulfurat este încălzită într-un schimbător de căldură şi trece în regenerator. Hidrogenul sulfurat înlăturat din soluţie, în regenerator este recuperat.
Sînt date selectivitatea absorbantului, performanţa catalizatorului, performanţa instalaţiei, consumurile specifice etc.

Cront, J. H. şi Baumann, J. C., Hydrocarbon Processing, oct. 1974, p. 131—132.

Determinarea vitezei de dizolvare într-o nouă celulă cu curgere. După ce sînt indicate caracteristicile necesare unei metode pentru determinarea vitezei de dizolvare a substanţelor active din medicamente solide şi principiile care stau la baza metodelor existente, se descrie un aparat pentru studiul vitezelor de dizolvare în condiţii de curgere continuă. Aparatul are interiorul conic, din care cauză, în partea lui inferioară se realizează cea mai mare viteză de scurgere, iar la partea superioară se formează turbulenţe care permit o mişcare continuă şi împiedică astfel adeziunea materialului (granulat şi tabletat) observată la metode similare. Pentru optimizarea condiţiilor de lucru au fost studiate influenţa cantităţii probei şi a vitezei de curgere. Urmărindu-se sensibilitatea aparatului la mici modificări de cantităţi de ingrediente inerte, precum şi la variaţii de granulare şi tabletare s-a tras concluzia că aparatul poate fi un auxiliar preţios la metode de testare a medicamentelor solide.
Lucrarea are 54 de referinţe bibliografice.

Kwel, H. G. şi Ulex, G. A., Pharm. Ind., **36**, nr. 8, aug. 1974, p. 576—582.

Supape de control specifice. Selecţionarea supapelor de control necesită o bună cunoaştere a proiectării instalaţiei unui proces şi a practicii mînuirii supapelor, cunoaştere care este mult lărgită prin recentele inovaţii în proiectarea acestora.

În articol se prezintă o privire de ansamblu fundamentală asupra domeniului respectiv, cu indicarea unor teorii. După descrierea cîtorva consideraţii tehnice sînt discutate apoi supapele de control pentru lichide, pentru gaze şi vapori, după care se stabilesc caracteristicile cele mai indicate pentru supape, în funcţie de destinaţia lor: supape bloc, supape de circulare etc.
În formă tabelară este prezentată o comparaţie între diferitele tipuri de supape de control, după criteriul domeniului de utilizare, caracteristicilor, avantajelor şi dezavantajelor pe care le prezintă.

Lynch, E. P., Chem. Eng., oct. 1974, p. 101—114.

CHIMIE ANORGANICĂ

Mecanismul hidrolizei fosfaţilor condensaţi. I. Influenţa solventului asupra hidrolizei piro- şi tripolifosfaţilor. A fost studiată hidroliza piro- şi tripolifosfaţilor în diferite amestecuri: acid formic — apă, acid acetic—apă, dioxan—apă etc., cu concentraţii iniţiale de 0,0025 mol/l. S-a constatat că hidroliza fosfaţilor urmează o cinetică de ordinul unu în raport cu concentraţia în fosfat. Viteza de hidroliză a fosfaţilor în acid formic—apă şi acid acetic—apă este mai slabă, iar cea în dioxan—apă este mai mare decît în apă, fapt interpretat ca în primele două cazuri; nucleofilitatea moleculelor de apă este slăbită la formarea legăturilor de hidrogen între moleculele de apă şi aceşti acizi, pe cînd la dioxan — apă ea este intensificată prin interacţiunea între dioxan şi moleculele de apă, care rupe din legăturile de hidrogen. Energia de activare a hidrolizei fosfaţilor este de 19—28 kcal/mol; ea creşte cu *p*H-ul soluţiei.
Se pare că etapa determinantă de viteză la hidroliza fosfaţilor este atacul nucleofil al unei molecule de apă asupra atomului de fosfor din fosfaţi.

Watanabe, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, nr. 8, aug. 1974, p. 2048—2050.

Sinteza titanatului de calciu din alcoxizi. S-a realizat sinteza titanatului de calciu, cu un mare grad de dispersie, necesar pentru microelectronică, pornind de la etoxidul de titan, $Ti(OC_2H_5)_4$, şi etoxidul de calciu, $Ca(OC_2H_5)$. Din amestecul celor doi alcoxizi în soluţie s-a obţinut un precipitat format din $CaTiO_3$ şi $Ca[Ti(OC_2H_5)]_6$. Prin piroliza acestuia la 700—800°C se obţine $CaTiO_3$, avînd dimensiunile particulelor principale cuprinse între 200 şi 800 Å, iar cele ale unor agregate cristaline, de 1500—2500 Å.

Karabanşikova, R. M., Limar, T. F. şi Mohosoev, M. V., Neorg. Materiali, **10**, nr. 9, sept. 1974, p. 1665—1668.

Mecanismul reacţiei dintre tribromură de bor şi borul elementar. În cazul reacţiei dintre BBr_3 şi B elementar, în intervalul temperaturilor cuprinse între 0 şi 930°C şi a presiunii BBr_3 de $(4,6—20).10^{-3}$ atm, au loc, succesiv, procese fizice de adsorbţie (< 75°C), procese de chimiosorbţie (> 75°C), de disociere termică a BBr_3 în elementele componente (> 400°C) şi, de asemenea, de formare a polimerilor cu compoziţia $(BBr_{1-x})_n$.

Savelîev, B. A. şi Krenev, V. A., J. Neorg. Him., **19**, nr. 9, sept. 1974, p. 2358—2359.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Diagrama de echilibru a sistemului AuIn—Sb. Prin metode fizico-chimice s-a cercetat reacţia aliajului AuIn cu antimoniul. S-a stabilit că sistemul AuIn—Sb este cvasibinar, componentele iniţiale ale sistemului formînd între ele amestecuri mecanice cu solubilitate limitată. Punctul eutectic este corespunzător unei compoziţii formate la 421°C, cu un conţinut de 28% atomice Sb.

Nikitina, V. K. şi Labanova, I. K., Neorg. Materiali, **10**, nr. 9, sept. 1974, p. 1596—1599.

Sistemul P—Se—Te în stare de sticlă. Domeniul de formare a sticlelor în sistemul P—Se—Te este limitat la un conţinut de 45% atomice Te şi 50% atomice P. Caracterul variaţiei proprietăţilor selenurilor de fosfor sticloase, în cazul introducerii lor în telur, demonstrează că telurul participă la formarea reţelei structurale a sticlelor. În urma introducerii telurului în selenurile de fosfor sticloase, conductibilitatea acestora creşte cu circa 10 ordine de mărime, avînd loc trecerea de la sticle cu proprietăţi dielectrice la semiconductori cu structură de sticlă.

Kasatkin, B. E., Borisova, Z. U. şi Orlova, G. M., Neorg Materiali, **10**, nr. 9, sept. 1974, p. 1610—1613.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Proces pentru îndepărtarea eficientă a NO_x. Există două procese pentru îndepărtarea oxizilor de azot din gaze de fum: reducerea catalitică — cînd oxizii de azot sînt convertiţi la azot, folosind un agent reducător în fază de vapori şi un catalizator — şi spălarea pe cale umedă — cînd oxizii de azot sînt îndepărtaţi prin absorbţie. Reducerea catalitică poate fi selectivă, dacă agentul reducător este amoniac sau hidrogen sulfurat, sau neselectivă dacă agentul reducător este monoxid de carbon, hidrogen sau metan. Amoniacul s-a dovedit un foarte eficient agent reducător pentru NO_x cu un sistem catalitic de platină, dar un asemenea sistem prezintă dezavantajul unei otrăviri cu oxizi de sulf şi accelerează reacţia dintre amoniac cu oxigenul rezidual din gaze de fum. Aceste dezavantaje pot fi înlăturate folosind un catalizator special din oxizi metalici depuşi pe alumină. Procedeul a fost aplicat într-o instalaţie de metanol din Japonia, din mai 1974. După acest procedeu, gazele de fum provenite din cuptorul de reformare la circa 300°C sînt amestecate cu o cantitate controlată de amoniac înainte de a intra în reactor. Acest reactor este proiectat pentru o presiune minimă de gaz şi conţine un strat de doi catalizatori: unul accelerează denitrarea, iar celălalt ajută descompunerea excesului de amoniac care nu reacţionează. Temperatura de reacţie se menţine la circa 300°C, deşi, la nevoie, poate fi variată în domeniul de 250—400°C. Gazele de fum denitrate sînt apoi răcite şi descărcate.
Sînt arătate: performanţa instalaţiei, cheltuielile de investiţii şi de funcţionare etc.

Oka, H., Ichiki, E., şi Shiraishi, T., Hydrocarbon Processing, oct. 1974, p. 113—114.

Fabricarea amoniacului din cărbune. Datorită creşterii costurilor şi actualei crize a petrolului şi gazelor naturale, se pune problema de a înlocui gazele naturale, petrolul brut şi subprodusele de rafinărie cu cărbune, lignit sau cocs în vederea fabricării amoniacului. Sînt comparate aspectele tehnice şi economice ale obţinerii amoniacului din cărbune cu cele ale obţinerii amoniacului din gazele naturale, benzină grea şi păcură. Discuţiile sînt purtate pe baza proceselor de gazeificare a cărbunilor dezvoltată de Texaco Development Corp. şi a Union Carbide Corp. Se ajunge la concluzia că tehnologia cărbunilor poate fi adaptată la instalaţiile moderne de obţinere a gazului de sinteză şi ar putea intra în competiţie la cerinţele crescînde ale pieţii.

Strelzoff, S., Hydrocarbon Processing, oct. 1974, p. 133—135.

Sorbenţi pe bază de alumină şi silice. Se discută comparativ proprietăţile de adsorbţie ale silicei şi aluminei cu cele ale sitelor moleculare zeolitice. Cerinţele diferitelor domenii de aplicare a adsorbanţilor zeolitici — purificare înaintată de gaze, cartuşe de uscare, separări de izomeri, îmbogăţire în oxigen, purificare de gaze reziduale etc. — au condus la studierea posibilităţilor de modificare a unor proprietăţi esenţiale ale sitelor moleculare zeolitice, ca: viteza de adsorbţie, respectiv de desorbţie, zona de transfer de masă, polaritatea reţelei, selectivitatea sitei moleculare, stabilitatea în granulat. Soluţionarea acestor probleme constă în alegerea, respectiv combinarea corectă, a următorilor parametri ai silicatului de aluminiu: structura fundamentală a silicatului, respectiv raportul SiO_2/Al_2O_3 din structură, valenţa, respectiv raza cationilor din silicatul de aluminiu, poziţia cationilor în anumite locuri din reţeaua cristalină şi mărimea particulelor de cristale primare obţinute la sinteza hidrotermală.
Deoarece s-a observat că la acţiunea unor gaze acide, stabili-

tatea zeoliților crește cu raportul SiO_2/Al_2O_3 din structură, s-a pus problema obținerii unor zeoliți bogați în SiO_2, ceea ce implică, însă, greutăți de fabricare; totodată și polaritatea rețelelor scade.
Sînt discutate limitele de aplicare a sitelor moleculare.
Schwochow, F., Chem. Ing. Tech., **46**, nr. 18, oct. 1974, p. 753—756.

CHIMIE ORGANICĂ

Clorsulfonarea dinitroderivaților carbazolului. S-a cercetat reacția de clorsulfonare a 3,6- și 1,6-dinitrocarbazolilor în prezența unor adaosuri (PCl_5, P_2O_5, $POCl_3$) și fără adaosuri, în solvenți și fără solvenți. S-a stabilit că prezența a două grupe nitro în inelul carbazolului încetinește reacția de sulfonare și duce la formarea de sulfone, alături de sulfocloruri. S-a determinat raportul molar între mono- și disulfoclorurile prezente în produsele reacției de clorsulfonare.
Novikova, I. M., Sișkina, V. I. și Igonina, N. T., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Himi. i Him. Tehnol., **17**, nr. 9, 1974, p. 1360—1363.

LACURI ȘI VOPSELE

Colorarea prin pigmenți metalici a unor pulberi aplicabile prin pulverizarea electrostatică. Sînt discutate critic posibilitățile de colorare, prin pigmenți metalici, a unor pulberi în vederea realizării unui bun efect metalic făcîndu-se o sugestie valoroasă, care ține seamă totodată și de măsurile de securitate necesare. Pentru fixarea pigmentului metalic pe suprafața particulei de rășină se recurge la un proces de dragare fie printr-un agent de dragare, fie prin adaos de căldură pînă peste punctul de înmuiere a rășinii pentru ca suprafața devenită lipicioasă să fie saturată cu pigment. Operația se poate efectua într-un tambur de dragare încălzibil, în care se introducea pulbere de rășină nepigmentată (sitată la granulația cerută) împreună cu pigmentul.
Groebl, H., Farbe Lack, **80**, nr. 10, oct. 1974, p. 930—932.

COROZIUNE

Unele particularități ale coroziunii cimentului în prezența soluțiilor cu ioni sulfat. Cercetîndu-se coroziunea materialelor de construcție pe bază de ciment ale unor intreprinderi industriale, în prezența apelor din sol, avînd un pH de $7 \pm 0{,}5$, dar în care sînt prezenți ionii SO_4^{2-}, s-a stabilit natura mecanismului de distrugere a betoanelor în urma proceselor de coroziune, care duc la formarea unor noi constituenți mineralogici (ettringit, ghips, calcită și gel de silice).
Mcedlov-Petrosian, O. P., Kureaceaia, V. A., Olghinski, A. G. și Cerneavski, V. L., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **17**, nr. 9, 1974, p. 1375—1378.

CHIMIE ANALITICĂ

Titrări fotometrice formale ale bazelor slabe în mediu de schimbător de ioni — soluție apoasă. Se descriu cercetările teoretice și experimentale asupra influenței unei rășini schimbătoare de ioni, puternic acide, asupra titrării fotometrice a unei baze slabe cu un acid tare, în soluție apoasă. Sînt discutați diverși factori, ca: influența diferitelor variabile, constanta de bazicitate a bazei, coeficientul de soluție a neelectrolitului pentru bază neutră, coeficientul de distribuție la schimbul ionic etc. Titrarea este o varietate auto-indicatoare deoarece singurele specii care absorb la lungimea de undă aleasă sînt compușii care trebuie titrați. Baze foarte slabe care nu pot fi titrate fotometric în soluție apoasă, sînt titrate în prezență de schimbător de ioni. Metoda a fost verificată la 2-metilpiridină ($pK_b = 8{,}03$), nicotinamidă ($pK_b = 10{,}67$), di-β-3,4-dihidroxifenilalanină ($pK_b = 11{,}7$), triptofan ($pK_b = 11{,}6$), sulfamidă ($pK_b = 12{,}0$). Chiar un amestec de triptofan ($pK_b = 11{,}6$) și ion sulfat ($pK_b = 12{,}0$) a putut fi titrat pînă la primul punct de echivalență.
Cantwell, F. F. și Pietrizyk, D. J., Anal. Chem. **46**, nr. 11, sept. 1974, p. 1450—1456.

Evaluarea titrărilor potențiometrice automatizate. În literatura de specialitate se găsesc relativ puține publicații referitoare la automatizarea titrărilor potențiometrice, fapt explicabil, între altele, că numai de scurt timp problema mecanizării procesului propriu-zis de titrare cu schimbarea automată a probelor a fost rezolvată comercial.
În articol se dă o privire de ansamblu asupra diferitelor sisteme de titrare potențiometrică automatizată cunoscute. Sînt discutate procedeele de aproximare pentru evaluări și erorile condiționabile pentru sistem. Pe larg sînt analizate evaluările prin metodele mai exacte de liniarizare și calculele de compensare cu mai mulți parametri. În final se arată posibilitatea de determinare a constantelor de disociere cu ajutorul titrărilor potențiometrice automatizate (exactitatea: 0,01—0,02 unități pK).
Lucrarea are 49 de referințe bibliografice.
Ebel, S., Chem. Ing. Tech. **46**, nr. 19, oct. 1974, p. 811—817.

Comparație teoretică între cromatografie și spectrometrie ca metode de determinare a constantelor de complexare slabă. În ultimul timp s-a considerat că metoda cromatografică este mai adecvată decît metodele spectrometrice pentru măsurarea constantelor de complexare, nu numai datorită faptului că măsurătorile sînt mai nete și pot fi efectuate cu mai multă acurateție, dar, mai ales, prin faptul că această metodă derivă de la o aproximare termodinamică directă. Sînt, însă, cazuri cînd metoda cromatografică nu poate fi aplicată, mai ales cînd nici una din soluții nu este volatilă.
În lucrare se prezintă o aproximare teoretică a măsurării constantelor de complexare prin cromatografia gaz — lichid și se stabilesc anumite similarități cu metodele spectrometrice. Diferențele găsite în mod obișnuit prin aceste metode diferite sînt explicate printr-o interpretare greșită a măsurătorilor cromatografice; ele sînt înlăturate prin efectuarea unor corecții. Este necesar ca în ambele cazuri să se folosească solvenți cu același indice de refracție și ca nici una din speciile studiate să nu fie puternic polară. Constantele de complexare depind, însă, de natura solventului inert folosit la măsurători.
Eon, C. și Ghiochon, G., Anal. Chem. **46**, nr. 11, sept. 1974, p. 1393—1399.

Cu privire la analiza chimică a straturilor imprimate. Prin tehnica reflexiei totale slăbite, introduse în spectroscopia în infraroșu, au fost efectuate cercetări pe straturi de lacuri și imprimate pe diferite suporturi. Metoda permite punerea în evidență, fără distrugerea eșantionului, a diferitelor componente din strat, pigment, liant, plastifiant etc. Pe baza unor benzi de structură specifică este deseori posibilă identificarea structuri chimice a componentelor și chiar varietatea cristalină a pigmenților fără să se mai recurgă la spectre de comparație. Perturbările care intervin uneori la identificarea stratului imprimat pot fi evitate prin folosirea unei metode prin compensare.
Reichert, K. H., Farbe Lack, **80**, nr. 10, oct. 1974, p. 920—930.

APE REZIDUALE

Absorbția microelementelor din apele reziduale industriale pe serpentinită. S-a cercetat absorbția unor microelemente (Cu, Ni, Co, Mn) din soluții industriale reziduale pe serpentinită naturală, de compoziție: 39,8% MgO; 34,8% SiO_2; 6,34% Fe_2O_3; 0,56% CaO; 10,9% P.C. În acest scop, serpentinita s-a măcinat și s-a supus unui tratament termic la temperaturi cuprinse între 100 și 900°C. S-a constatat că probele tratate la 650—700°C prezintă o activitate de absorbție ridicată, avînd o valoare de 10—115 m val/100 g. În urma absorbției s-a obținut un concentrat cu un conținut de 5,46% microelement (3,65% Cu; 0,85% Ni; 0,28% Co; 0,25% Mn și 0,1% diverse). Acest concentrat se poate utiliza drept microîngrășământ sau poate servi pentru extragerea elementelor absorbite.
Dibina, P. V. și Gherasimenko, B. D., Izv. Vissih. Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol, 17, nr 9, 1974, p. 1371—1374.

▲ ▲ ▲

actualitatea în unități

„AZOMUREȘ" în plină dezvoltare

Complexul de instalații AZOT 5, din cadrul Combinatului de îngrășăminte chimice—Tîrgu-Mureș, intrat recent în funcțiune, împreună cu instalațiile pentru fabricarea de îngrășăminte complexe care vor începe să producă în acest an vor contribui la sporirea producției, în actualul cincinal, cu 150%. La finele cincinalului ponderea acestui combinat în producția de îngrășăminte a țării va depăși 20%, cantitate care va permite fertilizarea cu îngrășăminte azotoase a circa 2 mil. hectare anual.
La Tîrgu-Mureș va funcționa, începînd din acest an prima fabrică de îngrășăminte complexe, cu o tehnologie nouă, de concepție românească, dotată cu utilaje și instalații realizate în țară.
Pentru cincinalul viitor s-a prevăzut ca producția de îngrășăminte cu azot de la AZOMUREȘ să crească cu 60% față de realizările anului 1975.

Valorificarea resurselor energetice secundare

Valoarea economiilor de combustibil și de energie realizate pe scara economiei naționale se ridică, numai în 1974, la aproape o jumătate de milion de tone combustibil convențional. În acest scop și în industria chimică s-a luat o serie de măsuri operative și eficiente, printre care proiectarea, construirea și punerea în funcțiune a unor instalații adecvate. Astfel, instalația nou construită de la fabrica de amoniac a Combinatului de îngrășăminte chimice din Piatra-Neamț realizează o recuperare de 128 mii t c.c. pe an; cea de la Combinatul de îngrășăminte chimice Tîrgu-Mureș 4 400 t c.c. pe an; gazele reziduale folosite la Combinatul de fibre sintetice — Săvinești reprezintă echivalentul a 120 mii t c.c. pe an. La Rafinăria Dărmănești, numai prin recuperarea resurselor energetice secundare din 5 instalații se obține refolosirea unei energii de 9 985 t c.c. pe an. La Combinatul petrochimic—Borzești se află în curs de aplicare un plan de acțiune ce cuprinde 70 de măsuri menite să conducă la recuperarea a zeci de mii de tone combustibil și energie.

Instalație chimică unică în țară la Rîșnov

La Întreprinderea chimică din Rîșnov a intrat în funcțiune instalația de auxiliari pentru industria textilă și de pielărie, etapa I. Proiectul a fost realizat de Institutul IPROCHIM, pe baza unei tehnologii elaborate de Institutul de cercetări pentru produse auxiliare organice — Mediaș din cadrul Institutului central de cercetări chimice din București. De remarcat faptul că instalația a fost construită în cea mai mare parte cu utilaje fabricate în țară. Materiile prime utilizate sînt în marea lor majoritate indigene.

Măsuri pentru protecția mediului înconjurător

În cadrul realizărilor din domeniul protecției mediului înconjurător, se remarcă activitatea de la Combinatul de îngrășăminte chimice din Tîrgu-Mureș, unde pe o instalație-pilot se experimentează procedeul de distrugere catalitică a oxizilor de azot. La fabricile de acid sulfuric de la Combinatul de îngrășăminte chimice din Turnu-Măgurele au fost puse în funcțiune instalații de reținere a oxizilor de sulf din gazele reziduale. De asemenea, la Combinatul chimic din Tîrnăveni a fost proiectată și realizată o instalație pentru reținerea prafului de la cuptoarele de carbid, în timp ce la Combinatul de îngrășăminte chimice din Năvodari s-a montat o instalație industrială de captare a gazelor reziduale conținînd fluor.

Anilina românească în nomenclatorul de export

Pe baza unor invenții românești s-a construit la Combinatul chimic-Făgăraș una dintre cele mai moderne instalații pentru fabricarea anilinei. Procesul tehnologic este astfel conceput, încît permite introducerea automatizării în toate fazele. Calitatea produsului de sinteză, situat la nivelul exigențelor de pe piața mondială, face ca anilina de la Făgăraș să figureze din acest an în nomenclatorul de export al industriei chimice românești.

Instalație nouă de carbonat de potasiu la Turda

La Intreprinderea chimică-Turda, a intrat în funcțiune o instalație modernă de carbonat de potasiu, concepută de specialiști români, pe baza cercetărilor făcute la Institutul de cercetări chimice ICECHIM—București. Datorită soluțiilor tehnice elaborate de cercetători și proiectanți, instalația produce carbonat de potasiu de calitate superioară.

Tîrnăveni — instalație de antidăunători pentru pomicultură și silvicultură

Numărul unităților productive din cadrul Combinatului chimic-Tîrnăveni a fost mărit cu o instalație de preparat sulf fungicid și muiabil, două noi și importante produse folosite în pomicultură și viticultură ca antidăunători. Instalația va furniza unităților agricole peste 4 000 t antidăunători/an.

O nouă tehnologie de obținere a acidului 6-aminopenicilanic

La Întreprinderea de antibiotice din Iași a fost verificată industrial o nouă tehnologie de obținere a acidului 6-aminopenicilanic, produs intermediar folosit la fabricarea antibioticelor de semisinteză. Acest produs este de bună calitate, iar randamentul obținut în cazul noului procedeu de fabricare a crescut cu 35% față de vechiul procedeu, în condițiile reducerii prețului de cost. De asemenea, produsele la a căror fabricare se va utiliza acest acid vor cunoaște o creștere calitativă.

Se dezvoltă Combinatul petrochimic—Brazi

În cadrul Combinatului petrochimic-Brazi a început să producă instalația de fracționare a aerului, pentru obținerea de oxigen tehnic, azot și argon. Noua unitate are un grad înalt de tehnicitate, putînd fi ușor adaptată uneia din cele trei tehnologii de fabricație de care dispune. Tot aici a început să producă cea de-a patra instalație de anhidridă ftalică, produs solicitat în procesul de fabricare a plastifianților și a rășinilor sintetice.

În perspectivă o nouă citadelă a petrochimiei românești — Timișoara

La Timișoara a început construirea unui nou obiectiv industrial — combinatul petrochimic. Noua unitate, care va intra în funcțiune în cincinalul 1976—1980, va fi unul dintre principalii furnizori ai țării de polietilenă de joasă presiune, octanol, izobutanol și alte produse petrochimice.

brevete

PROCEDEU DE FABRICARE A CARBONATULUI ACID DE POTASIU

BREVET NR. 55673

Invenţia se referă la un procedeu de fabricare a carbonatului acid de potasiu de calitate reactiv p.a. prin carbonatarea unei soluţii apoase de carbonat de potasiu.

Procedeul, conform invenţiei, asigură obţinerea unui produs de calitate reactiv p.a., datorită faptului că se utilizează o soluţie de carbonat de potasiu cu concentraţie de 50%. Carbonatarea se realizează în autoclavă, la temperatura şi presiunea indicate în invenţie, prin introducerea de bioxid de carbon pînă la atingerea pH = 7—7,5.

Dosar nr. 64851
Data înregistrării: 04.11.1970
Data publicării: 25.05.1973
Inventatori:
farm. Mircea Radu Petrescu
Elena Cristescu
farm. Eugenia Popovici
farm. Aurelia Lucia Măgureanu

Cl. int.: C.01.d.7/10
Cl.: 121, 7/10
C.Z.U.: 66183
Titular
„Fabrica chimică Sintofarm"—Bucureşti

COMPOZIŢIE ANTICOROSIVĂ ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE

BREVET NR. 55533

Invenţia se referă la o compoziţie anticorosivă pe bază de răşini fenolice destinată producerii de chituri, mortare şi mase de acoperire şi la un procedeu de obţinere a acesteia. Produsul obţinut asigură o structură compactă, o stabilitate mărită în mediu apos, precum şi în mediu de acizi sau alcalii şi este constituit dintr-o componentă lichidă, avînd la bază reziduul fenolic rezultat în procesul de obţinere a fenolului prin procedeul cumen, furfurilidenacetona, furfurolul distilat, plastifiantul şi o componentă solidă formată din pulberi cuarţitice, grafitice sau baritice de granulaţii fine şi un catalizator acid. Cele două componente se amestecă între ele înainte de utilizare.

Dosar nr. 63602
Data înregistrării: 10.06.1970
Data publicării: 10.06.1973
Inventatori:
ing. Dan Cristian Crăciun
ing. Ion Dobrescu
ing. Victor Popescu Pietriş
ing. Traian Costache

Cl. int.: C 08 h 17/68
Cl.: 391, 22/10
C.Z.U.: 678.7
Titular:
Uzina de protecţii anticorosive şi utilaje speciale — Bucureşti

PROCEDEU DE OBŢINERE A 2-ALCHIL-4-AMINO-5-(ALCHILPIRIDIN) – METILPIRIMIDINELOR CLORURĂ CLORHIDRAT

BREVET NR. 55461

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a 2-alchil-4-amino-5-(alchilpiridin)-metilpirimidinelor clorură clorhidrat pornind de la 2-alchil-4-amino-5-alcoximetilpirimidine şi alchilpiridine, care constă din următoarele faze: se prepară separat clorhidratul de picolină în xilen la pH = 3—3,5, cu HCl concentrat, se îndepărtează apa prin distilare azeotropă, se adaugă treptat alcooxipirimidina sub formă de soluţie xilenică la temperatura de regim, se îndepărtează alcoolul etilic din masa de reacţie pe măsură ce se formează, se menţine constant pH-ul masei de reacţie la valoarea 3,5—4 pe toată durata reacţiei prin adăugare de acid clorhidric concentrat, se efectuează purificarea produsului prin refluxare cu cărbune decolorant în apă sau alcool metilic, se izolează produsul prin concentrarea alcoolului metilic sau prin îndepărtarea azeotropă a apei cu alcool izobutilic.

Acest procedeu are avantajul că reacţia porneşte de la clorhidraţii celor doi derivaţi, se efectuează în absenţa solventului, se îndepărtează alcoolul format în timpul reacţiei, iar picolina nereacţionată la finele reacţiei se recuperează prin distilare în vid.

Procedeul, conform invenţiei, conduce la obţinerea unui produs de calitate superioară (conţinut 98—99%), cu randamente mari (92—94%), folosind aparatură şi tehnologie simplificate şi permiţînd un control riguros al reacţiei, prin verificarea pH şi corectarea lui cu HCl concentrat şi o purificare avansată.

Produsul are acţiune coccidiostatică.

Dosar nr.: 59506 şi 59507
Data înregistrării: 27.03.1969
Data publicării: 20.04.1973
Inventatori:
ing. Antonie Dinculescu
chim. Gheorghe Andreescu

C.B.I.: C 07 d 51/36
Cl.: 12 p, 7/01
C.Z.U.: 661.7 547 7/8
Titular:
Întreprinderea de medicamente — Bucureşti

PROCEDEU DE PREPARARE A DICICLOHEXIL—AMINEI

BREVET NR. 54843

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a diciclohexilaminei prin condensarea ciclohexanonei cu ciclohexilamină în raport molar de 1 : 1, în prezenţa acidului formic. Reacţia se execută în mediu de xilen sau în absenţa oricărui mediu de reacţie.

Avantajele invenţiei sînt evidente: simplifică esenţial procedeul de obţinere a diciclohexilaminei, asigură un randament global de circa 90%, evită folosirea unor catalizatori speciali (platină, paladiu etc.) sau a unei aparaturi speciale (fie sub presiune, fie emailate), apele-mume xilenice şi cele alcaline pot fi recirculate.

Dosar nr.: 59429
Data înregistrării: 20.03.1969
Data publicării: 10.05.1973
Inventatori:
chim. Lucia Dorina Beu
prof. dr. doc. Antal Balog
chim. Jana Arsilia Russu
ing. Marin Simion Russu
chim. Tiberiu Szántó

C.B.I.: C 07 c, 87/36
Cl.: 12q, 1/02
120, 25
C.Z.U. 661.717.3
Titular:
Întreprinderea de medicamente şi coloranţi „Sintofarm"—Bucureşti

METODĂ DE DETERMINARE A FIERULUI, ZINCULUI ŞI CROMULUI DIN CATALIZATORI

BREVET NR. 52535

Invenţia se referă la o metodă de determinare a fierului, zincului şi cromului din catalizatorii de dehidrogenare a hidrocarburilor parafinice, olefinice, alchilaromatice sau din alţi catalizatori anorganici şi constă în dezagregarea umedă acidă a catalizatorilor cu un amestec de 40 ml $HClO_4$ (d=1,76), 37 ml HCl (d=1,19) şi 37 ml H_2SO_4 (d=1,84), fierul şi zincul fiind dozate apoi în mod complexometric, iar cromul iodometric.

Metoda, conform invenţiei, prezintă avantajul că permite dozarea simultană rapidă şi precisă a fierului, zincului şi cromului din catalizatori printr-o singură dezagregare, fără consum de creuzete de cuarţ, obţinîndu-se şi economii de energie electrică (se elimină faza de dezagregare prin topire în cuptor).

Dosar nr.: 59543
Data înregistrării: 29.03.1969
Data publicării: 30.05.1973
Inventatori:
ing. Attena Turuţă
chim. Aurelia Cernenco
ing. Teodor Crişan

Cl. int.: G 01 n 31/16
Cl.: 42 1, 3/01
C.Z.U.: 531.75
Titulari:
Combinatul petrochimic—Borzeşti, municipiul Gh. Gh. Dej, jud. Bacău

▲ ▲ ▲

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele pe care le discută realizarea în cele mai bune condiții a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de Partid și de Stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătățire a calității produselor, mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografie; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ ȘI DE PROIECTARE

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de proiectare sau de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Probleme de inginerie chimică, de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare.

d. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

e. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

f. Modelarea matematică în industria chimică

g. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

h. Poluarea atmosferei.

i. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI.

IV. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

V. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VI. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de chimie trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

Calea Plevnei 139, telefon 49 22 60, CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30040900, BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; în vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « Arta Grafică ». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

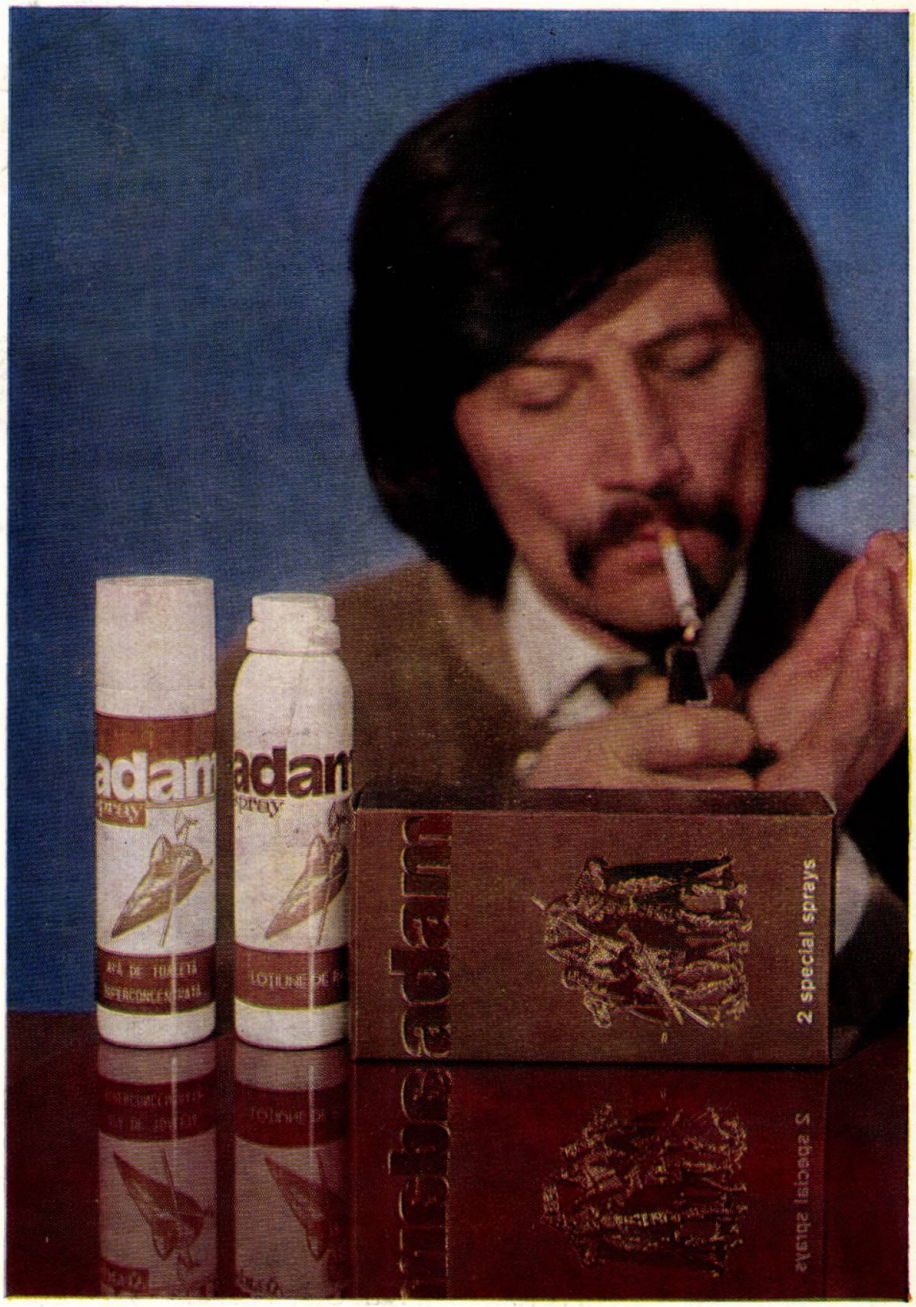
Nu ignoraţi proverbul

„Ziua bună se cunoaşte de dimineaţă!”

Pentru ritualul Dv. matinal

adam

- **loţiune cremă după ras**
- **apă de colonie**



oferite într-o elegantă casetă de
Intreprinderea de produse cosmetice „FARMEC“
din Cluj—Napoca

mplexă de
nologică în
e însemnă-
riei chimice

PRODUSE ORGANICE CLORURATE

*

INSECTOFUNGICIDE

*

PRODUSE ORGANOFOSFORICE

MEDICAMENTE DE UZ UMAN ȘI VETERINAR

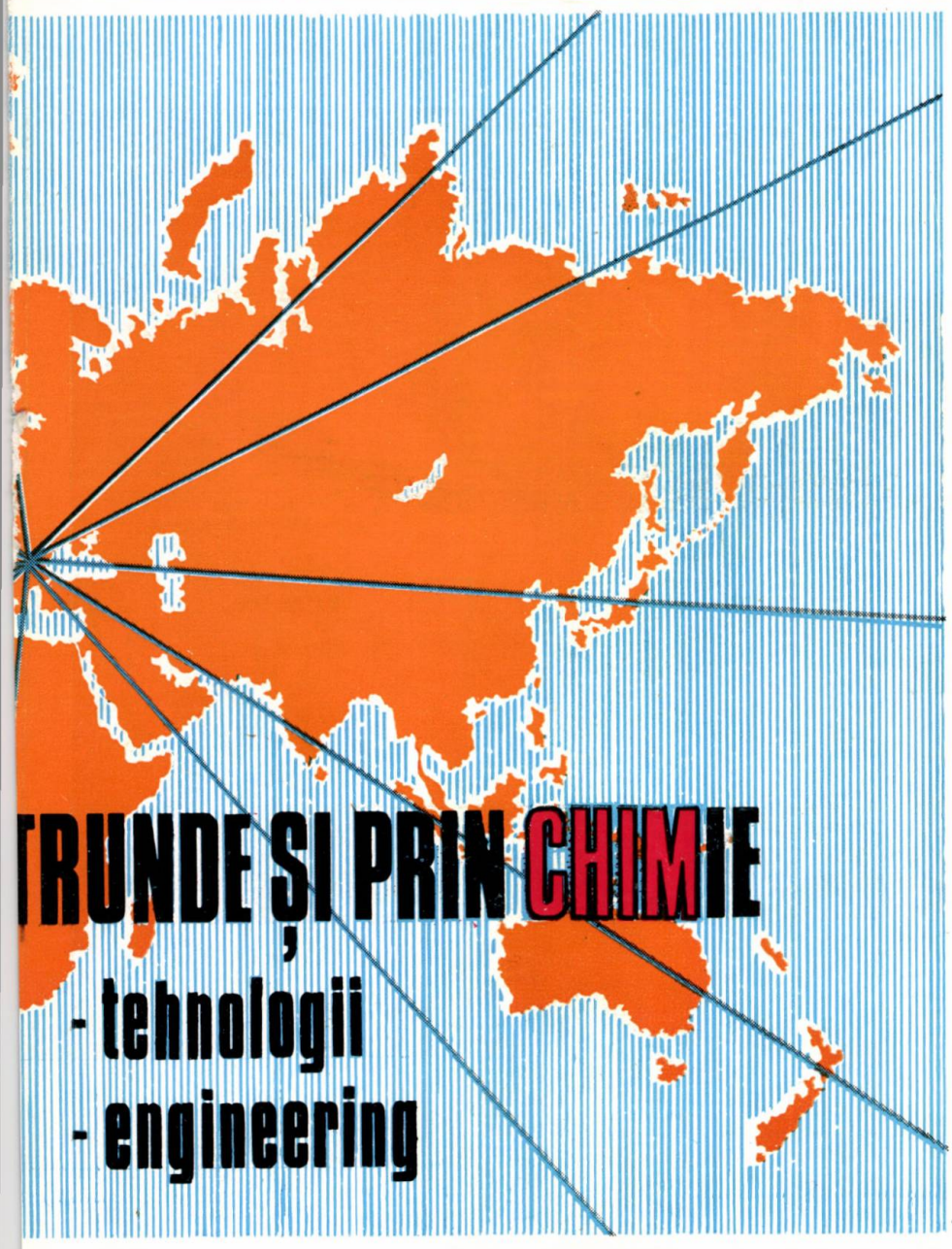
- TUBERCULOSTATICE
- ANTIPIRETICE
- ANTIBIOTICE
- SULFAMIDE
- VITAMINE
- BIOSTIMULATORI

*

INSTALAȚII DE CONDIȚIONARE A MEDICAMENTELOR

*

PRODUSE COSMETICE



TRUNDE ȘI PRIN CHIMIE

- tehnologii
- engineering

EPURĂRI DE APE REZIDUALE
CAPTAREA SO_2 DIN GAZE DILUATE
CAPTAREA ȘI VALORIFICAREA GAZELOR CU FLUOR DIN INDUSTRIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE
DIMINUAREA EMISIUNILOR DE NO_x DIN INSTALAȚII DE ACID AZOTIC

AMINE
DETERGENȚI
ALCOOLI
ACIZI GRAȘI
CLEI DE OASE ȘI GELATINĂ
AUXILIARI TEXTILI PENTRU PIELĂRIE ȘI CAUCIUC
FURFUROL
INTERMEDIARI
ANTIOXIDANȚI

AZOTAT DE AMONIU
NITROCALCAR, UREE
ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE
FOSFAT DE DIAMONIU
SUPERFOSFAT SIMPLU GRANULAT
SUPERFOSFAT TRIPLU GRANULAT
AMONIAC
ACID AZOTIC
ACID SULFURIC
ACID FOSFORIC
SO_2 LICHID

I BOR
NICI
IU
U
IDRIC

FURAJER

INSTITUTUL CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE

PROCHIM

ISTITUTUL DE PROIECTĂRI
TEHNOLOGICE PENTRU
INDUSTRIA CHIMICĂ

BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Republicii nr. 32
Telefon: 13.70.80,
16.05.10
Telex: 11.741

IRE ȘI FIBRE POLI-
AMIDICE
IRE PENTRU REȚELE
CORD
IRE POLIAMIDICE TEX-
TURATE PENTRU
COVOARE
IBRE POLINITRIL-
ACRILICE
IRE ȘI FIBRE POLI-
ESTERICE
IBRE POLIPROPI-
LENICE
IRE ȘI FIBRE CELULO-
ZICE

★

OLII POLIESTERICE
ELOFAN
APROLACTAMĂ

ACURI
OPSELE
OLORANȚI
ERNELURI

★

ĂȘINI SINTETICE

★

DEZIVI

★

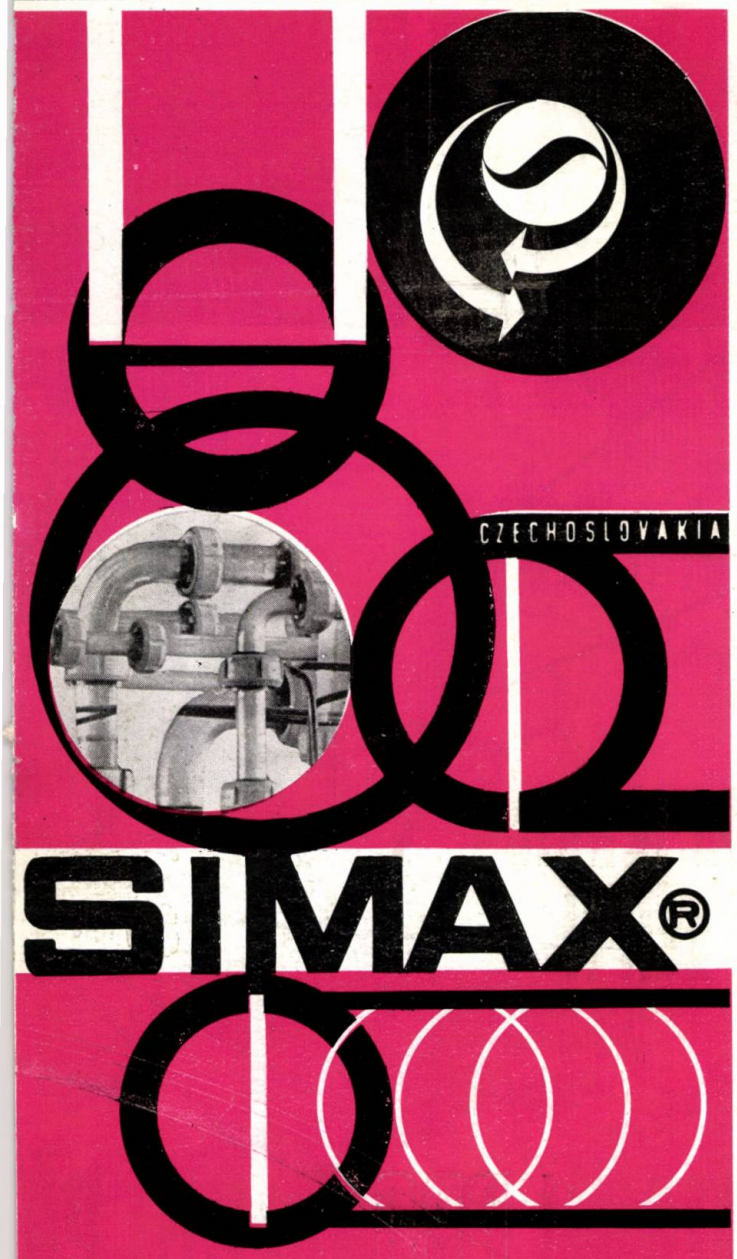
OLIESTERI
RODUSE EPOXI
OLIMERI PENTRU
PIELE SINTETICĂ

iprochim

O activitate co
proiectare teh
domenii de mar
tate ale indust

ANVELOPE
ARTICOLE TEHNICE DIN CAUCIUC
PRODUSE PRELUCRATE DIN
MATERIALE PLASTICE

SODĂ AMONIACAL
SILICAT DE SODIU
SĂRURI DE BARIU
PIGMENȚI ANORGA
CARBURĂ DE CAL
HIDROXID DE SOD
CLOR, ACID CLOR
SULFIȚI, SULFAȚI
FOSFAȚI TEHNICI
FOSFAT DE CALCI



UN MIJLOC DURABIL ŞI REZISTENT PENTRU TRANSPORTUL DIFERITELOR FLUIDE:

CONDUCTE DIN STICLĂ SIMAX®

produse în Cehoslovacia

Sînt realizate prin trefilare mecanică pe verticală din masa de sticlă specială, borosilicat SIMAX®. Această sticlă prezintă o mare rezistenţă chimică şi mecanică şi corespunde tuturor condiţiilor termice uzale.

Parametrii tehnici :

— presiunea de lucru: **pînă la 6 atm la capetele conice şi pînă la 4 atm la şlefuiri sferice;**

— temperatura maximă de lucru: **130°C; şoc termic: 90°C la creşterea temperaturii şi 60°C la scăderea temperaturii**

Exportator: GLASSEXPORT A.G., Lieberec — Cehoslovacia
Importul se realizează prin: TEHNOIMPORT, C.P. 110—BUCUREŞTI
ROMCHIM, Bd. Dacia 13, BUCUREŞTI

THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTR
is present at the International Fair

expoquimia'75 - Barcelona 8-16 march 19

by its foreign trade companies:

CHIMIMPORTEXPORT

— exporter of basic chemical and petrochemical products pharmaceuticals, medicines, pigments, varnishes, paints, reagents, cosmetics, detergents, soaps.

DANUBIANA

— exporter of tyres and technical rubber products, plastics, chemical fertilizers for agriculture, synthetic fibres and yarns.

PETROLEXPORT

— exporter of petroleum products, aromatic hydrocarbons.

ROMCHIM

— importer of technological installations and equipments, engineering and know-how for the chemical, petrochemical and crude-oil processing industries.

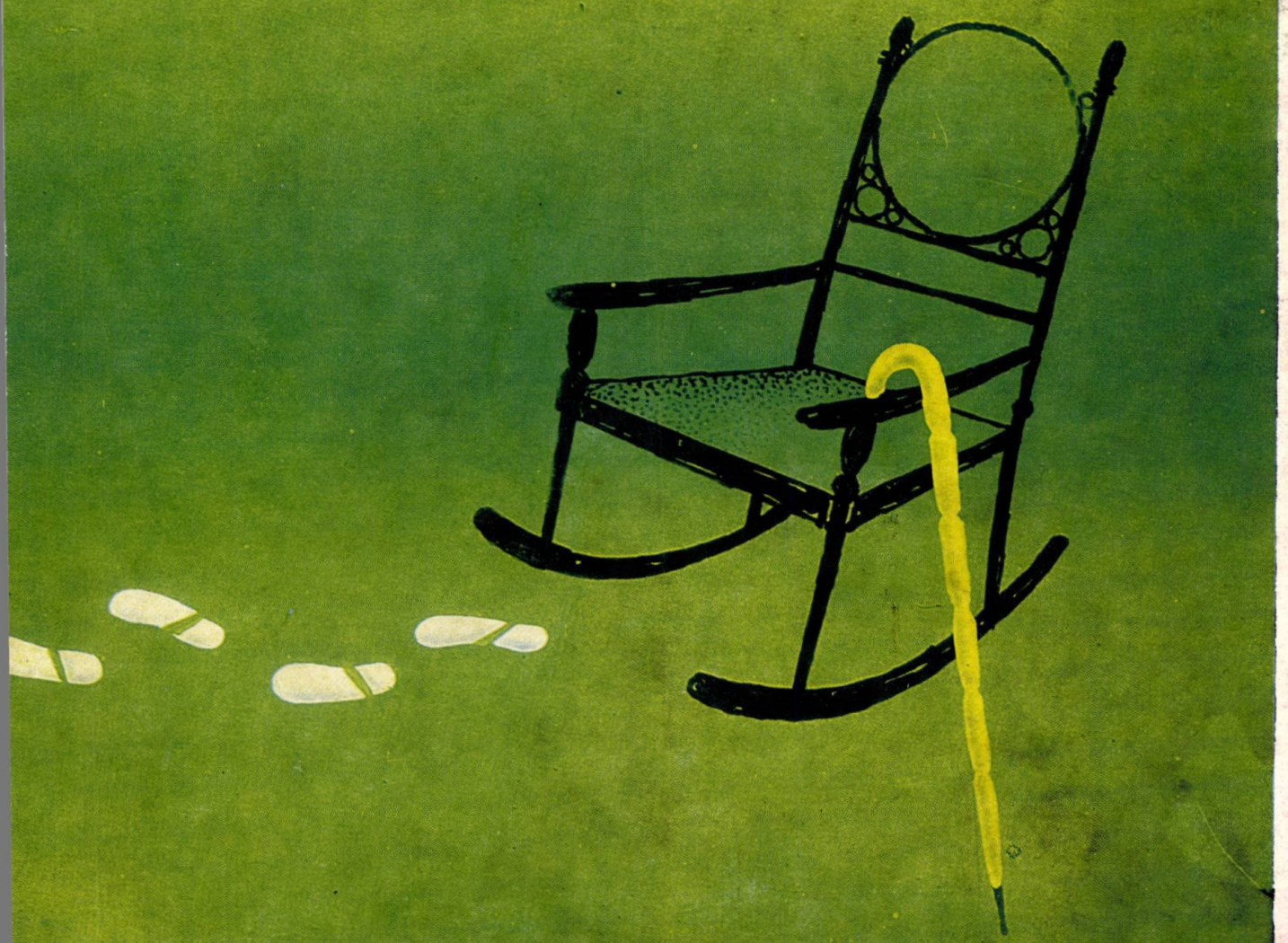
THE STANDS 166 — 169

WILL MEET YOU WITH HOSPITALI

Gerovital® H3

Original product Prof. Dr. Ana Aslan

Exporter: CHIMIMPORTEXPORT
10, Republcii Bvd.
Telephone: 160636
Telex: 011184 and 011185
Bucharest – ROMANIA



1973 IUN 25

CENTRALA INDUSTRIALĂ de ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE-CRAIOVA

COMBINATUL CHIMIC-CRAIOVA

Telefon: 15405, 15896, 13327 Telex: 041230, 041246

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ :

I. PRODUSE ANORGANICE

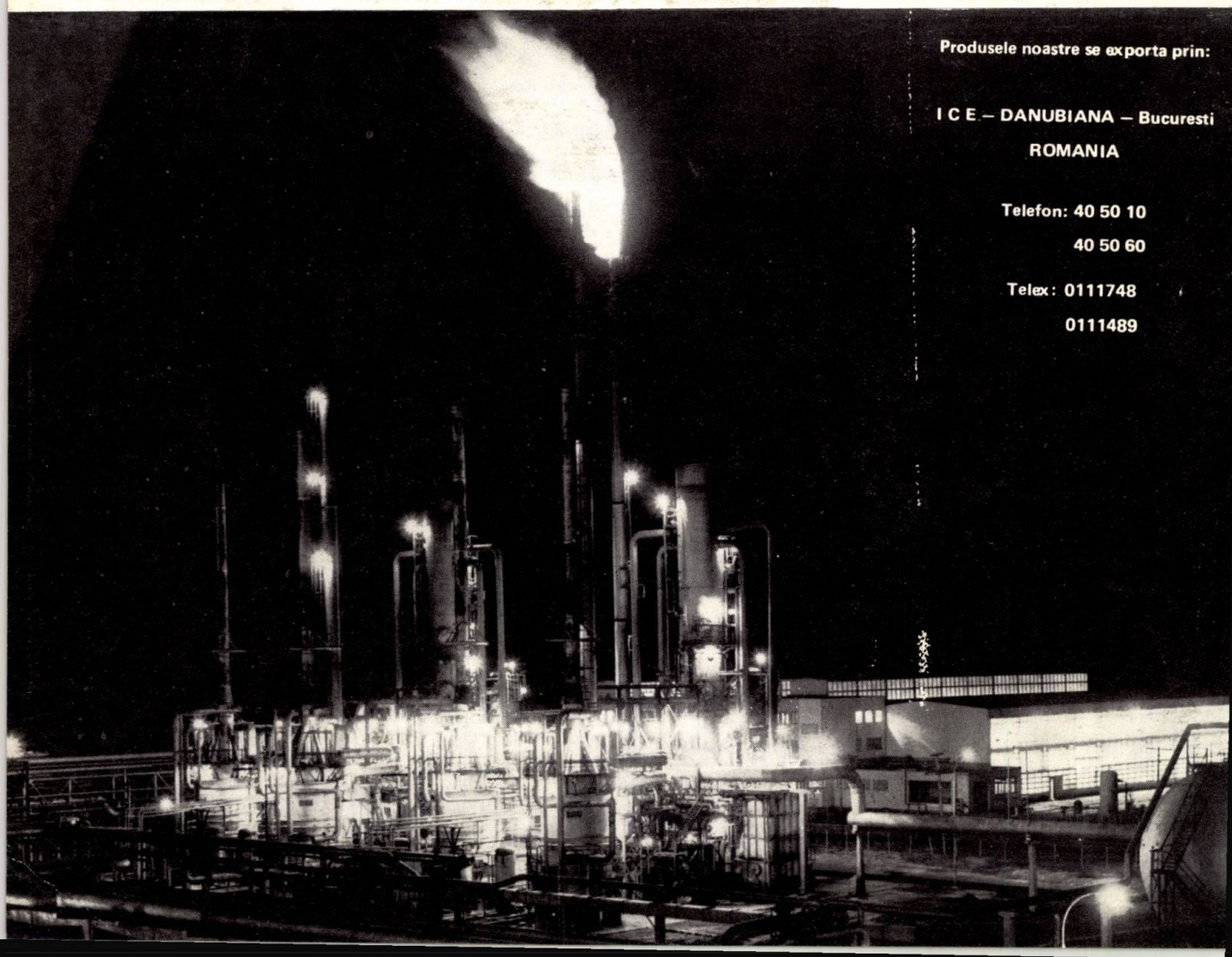
- oxigen tehnic
- oxigen lichid
- azot comprimat
- azot lichid
- bioxid de carbon lichid
- amoniac tehnic
- azotat de amoniu
- uree îngrășământ
- uree furajeră
- uree tehnică
- nitrocalcar
- îngrășăminte foliare cu conținut de microelemente
- îngrășăminte lichide complexe pentru culturi intensive

II. PRODUSE ORGANICE

- acetaldehidă
- paraacetaldehidă
- acid acetic
- butanol
- metiletilpiridină
- acid nicotinic zootehnic
- acid nicotinic farmaceutic
- acid izonicotinic
- alfa-picolină
- acetat de butil
- acetat de metil
- acetat de vinil monomer
- alcool polivinilic soluție N. 65—98
- poliacetat de vinil: sortimente plastifiate și neplastifiate

III. CATALIZATORI

- pentru conversia gazului metan
- pentru conversia oxidului de carbon
- pentru sinteza amoniacului
- pentru desulfurarea gazului metan
- pentru oxidarea bioxidului de sulf
- pentru hidrogenarea crotonaldehidei
- pentru sinteza acetatului de vinil
- pentru hidrofinarea produselor petroliere
- pentru hidrodesulfurarea distilatelor petroliere
- pentru oxidarea etilenei



Produsele noastre se exporta prin:

I C E – DANUBIANA – Bucuresti
ROMANIA

Telefon: 40 50 10
40 50 60

Telex: 0111748
0111489

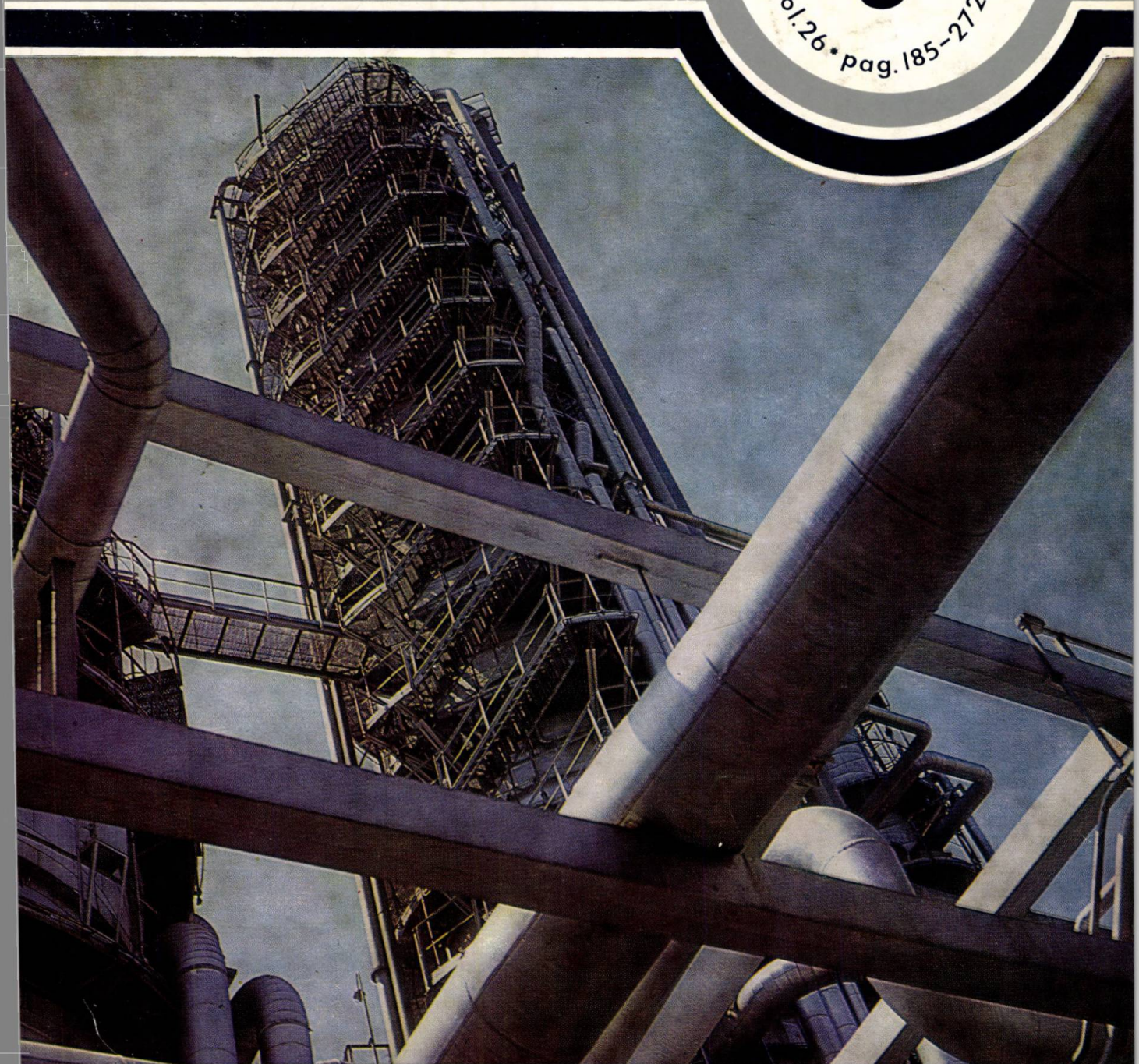
1975 JUL 2 3

REFERÁLVA

revista de chimie

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

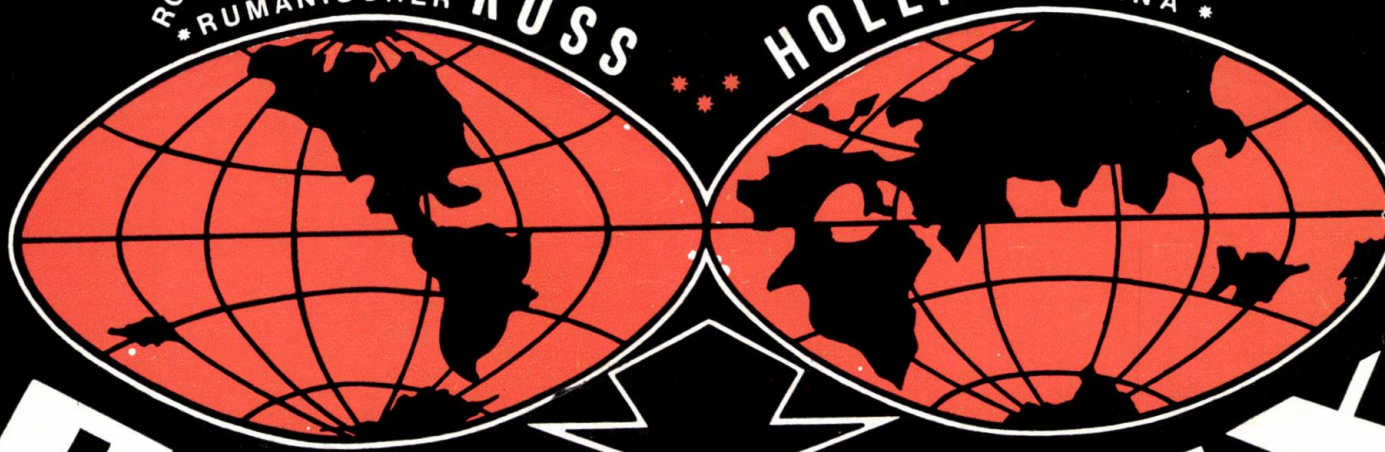
martie 1975
3
vol. 26 • pag. 185-272



INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE • BUCURESTI-ROMANIA •

CARBON BLACK * NOIR DE FUMEE

ROMANIAN * RUMÄNISCHER * РУМЫНСКАЯ САЖА * ROUMAIN * RUSS * HOLLÍN * RUMANA *



REBONEX

Rebonex®,
superior product with excellent qualities and performances!

Producer.

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEŞTI
Şos. Giurgiului 127
Tel. 32049
Telex: 018236; 018248
ROMANIA

Exporter

CHIMIMPORTEXPO
Bd. Republicii 10
Tel. 160636
Telex: 011184; 011185
Bucureşti
ROMANIA

Negru de fum Rebonex®, produs superior cu înalte calităţi şi performanţe

ÎNSEAMNĂ:

- realizarea la un nivel superior a tuturor tipurilor de anvelope;
- o bogată gamă sortimentală de articole tehnice din cauciuc

Negru de fum Rebonex®,

ASIGURĂ:

- un randament excepţional în exploatare

REBONEX

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS INTÉZET

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

martie 1975
3
vol. 26 • pag. 185-272

M. LECA
Reacţii de eliminare a compuşilor biciclici cu punte 187

A. MORARU, I. HORESCU, S. ŞERBAN
Catalizatori de molibdaţi de bismut modificaţi pentru amoxidarea propenei 195

C. PÎRLOG, A. ALISTAR, D. NEGOIU, D. SĂNDULESCU
Combinaţii coordinative cu azot molecular. II 200

L. BADEA
Consideraţii privind conductivitatea termică a lichidelor 209

F. A. GOTHARD
Studiul echilibrelor lichid-vapori pe baza proprietăţilor de exces. Calculul coeficienţilor de activitate din călduri de amestecare 214

R. VÎLCU, Z. CENUŞE
Aspecte ale corelaţiei energie liberă de exces Gibbs — entalpie de exces 216

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU
Reacţii redox pe grafit. V. Sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+} 218

V. V. JINESCU
Evoluţia, progresele şi perspectivele reologiei.I 221

M. PECULEA
Metodă aproximativă pentru determinarea efortului în membranele metalice ale compresoarelor 228

V. RADCENCO
Noi aspecte ale termogazodinamicii detentoarelor cu piston 231

S. APOSTOLACHE
Efectul soluţiilor constructive asupra coroziunii fisurante sub sarcină 237

V. I. POP, Ş. I. IONESCU-HOMORICEANU
Determinarea tratabilităţii biologice a apelor reziduale din rafinăriile de petrol. V. Degradarea acizilor naftenici şi a acizilor sulfonici 241

C. N. ZAHARIA
Spectrofluorimetrie experimentală 244

C. LUCA, A. SAPATINO
Extracţia wolframului (VI) în carbonat de propilenă 251

G. E. BAIULESCU, S. POPESCU
Determinarea polarografică a etil-morfinei sau a dioninei 253

GH. C. CONSTANTINESCU
Utilizarea colorantului Victoria Reinblau BO în chimia analitică a Au (III). I. Reacţia cu $[Au\ Cl_4]^-$ 255

I. NEAMŢIU
Analiza cromatografică în strat subţire a unor acizi fosfonici derivaţi de la acenaften. I. Dozarea acidului 5-nitroacenaftenfosfonic 261

R. FULLER
Aplicaţii şi avantaje ale folosirii schimbătoarelor de căldură cu plăci Paraflow în industria chimică 263

Noutăţi pe meridiane 264
Documentare 270
Recenzii 275
Brevete 213, 230, 260

CONTENTS

M. LECA

Elimination Reactions of Bicyclic Bridge Compounds 187

A. MORARU, I. HORESCU, S. ŞERBAN

Bismuth Molybdate Catalysts Modified for Propene Amoxidation 195

C. PÎRLOG, A. ALISTAR, D. NEGOIU, D. SĂNDULESCU

Coordinative Combinations with Molecular Nitrogen. II 200

L. BADEA

Some Considerations concerning the Thermic Conductivity of the Liquids 209

F. A. GOTHARD

A Study of Liquid-Vapour Equilibria Based on Excess Properties. The Calculus of Activity Coefficients from Mixing Heats 214

R. VÎLCU, Z. CENUŞE

Some Aspects of the Correlation Free Excess Gibbs Energy — Exces Enthalpy 216

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU

Redox Reactions on Graphite. V. The System Ce^{4+}/Ce^{3+} 218

V. V. JINESCU

The Evolution, Progress and Prospects of Rheology. I. 221

M. PECULEA

An Approximate Method for Determining the Strain in the Metallic Membranes of Compressors 228

V. RADCENCO

Some New Aspects of the Thermogasodynamics of Piston Detentors 231

S. APOSTOLACHE

The Effect of Constructive Solutions on the Fissurating Corrosion under Load 237

V. I. POP, S. I. IONESCU-HOMORICEANU

Determining the Way of Biologically Treating the Residual Waters in Oil Refineries. V. 241

C. N. ZAHARIA

Experimental Spectrofluorimetry 244

C. LUCA, A. SAPATINO

Wolfram (VI) Extraction in Propylene Carbonate 251

G. E. BAIULESCU, S. POPESCU

The Polarographic Determination of Ethyl-Morphine or Dionine 253

GH. C. CONSTANTINESCU

The Use of the Victoria Reinblau BO Dye in the Analytical Chemistry of Au (III). I. The Reaction with $[Au\ Cl_4]^-$ 255

I. NEAMŢIU

The Thin-Layer Chromatographic Analysis of Some Phosphonic Acids Derived from Acenaphtene. I. The Determination of the 5-Nitroacenaphtenephosphonic Acid 261

Those interested in getting in tuch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

М. ЛЕКА

Реакции по исключению бициклических переходных составных 187

А. МОРАРУ, И. ХОРЕСКУ, С. ШЕРБАН

Катализаторы модифицированных молибдатов висмута для амоксидирования пропена 195

К. ПЫРЛОГ, А. АЛИСТОР, Д. НЕГОЮ, Д. СЭНДУЛЕСКУ

Координативные комбинации с молекулярным азотом II 200

Л. БАДЯ

В связи с термической проводимостью жидкостей 209

Ф. А. ГОТАРД

Изучение равновесии жидкость-пар на основание избыточных свойств. Расчет коэффициентов действия из смешивающих теплот 214

Р. ВЫЛКУ, З. ЧЕНУШЕ

Аспекты по корреляции, энергия свободная от избытков Джиббсизбыточиая эиталпия 216

И. А. АТАНАСИУ, М. НЯЦЭ-БЭЛЕСКУ

Реакции редокс на грпфите .V. Система Ce^{4+}/Ce^{3+} 218

В. В. ЖИНЕСКУ

Эволюция, прогресс и перспективы реологии. I. 221

М. ПЕКУЛЯ

Приблизительный метод по определению усилия в металлических мембранах компрессоров 228

В. РАДЧЕНКО

Новые аспекты по термогразодинамике детенторов с поршнем 231

С. АПОСТОЛАКЕ

Эффект конструктивных решении на трещиноватую коррозию под нагрузкой 237

В. И. ПОП, С. И. ИОНЕСКУ-ХОМОРИЧАНУ

Определение способа биологической обработки сточной воды из Нефтезаводов 241

К. Н. ЗАХАРИЯ

Опытная спектрофлуориметрия 244

К. ЛУКА, А. САПАТИНО

Экстракция вольфрама (IV) в пропиленовом карбонате 251

Г. Е. БАЮЛЕСКУ, С. ПОПЕСКУ

Полярографическое определение этил-морфина или дионина 253

Г. К. КОНСТАНТИНЕСКУ

Применение красителя Виктория Райнблау В.О. в аналитической химии A (III), I. Реакция с $[AuCl_4]^-$ 255

И. НЯМЦИУ

Хроматографический анализ на тонком слое ряда производных фосфоновых кислот из аценафтена. I. Дозирование 5-нитроацена-афтенафосфоновой кислоты. 261

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратитьсл ио следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C. P. 2010

INHALT

M. LECA

Ausscheidungsreaktionen bizyklischer Brückenverbindungen 187

A. MORARU, I. HORESCU, S. ŞERBAN

Modifizierte Wismutmolybdän-Katalysatoren für die Amoxydation des Propens 195

C. PÎRLOG, A. ALISTAR, D. NEGOIU, D. SĂNDULESCU

Koordinative molekulare Stickstoffverbindungen II 200

L. BADEA

Betrachtungen in bezug auf die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeiten 209

F. A. GOTHARD

Studium der Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichte auf Grund der Überschusseigenschaften. Berechnung der Aktivitätskoeffizienten aus der Mischungswärme 214

R. VÎLCU, Z. CENUŞE

Aspekte der Korrelation freie Überschussenergie Gibbs – Überschussentalpie 216

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU

Redox-Reaktionen auf Graphit. V. System Ce^{4+}/Ce^{3+} 218

V. V. JINESCU

Entwicklung, Fortschritte und Perspektiven der Rheologie. I 221

M. PECULEA

Verfahren für die Bestimmung der Belastung in den Metallmembranen der Kompressoren 228

V. RADCENCO

Neue Aspekte der Thermogasdynamik der Kolbenentspanner 231

S. APOSTOLACHE

Auswirkung der baulichen Lösungen auf die Stresskorrosion unter Belastung 237

V. I. POP, S. I. IONESCU-HOMORICEANU

Bestimmung der biologischen Abwässerbereitungsverfahren in Erdölraffinerien. V 241

C. N. ZAHARIA

Experimentelle Spektrofluorimetrie 244

C. LUCA, A. SAPATINO

Extraktion des Wolframs (VI) in Propylenkarbonat 251

G. E. BAIULESCU, S. POPESCU

Polarographische Bestimmung des Äthyl-Morphins oder Dionins 253

GH. C. CONSTANTINESCU

Anwendung des Farbstoffs Victoria Reinblau BO in der analytischen Chemie des Au (III). I. Reaktion mit $[Au\ Cl_4]^-$ 255

I. NEAMŢIU

Chromatographische Dünnschichtanalyse der Phosphonsäure, Derivate des Azenaphtens. I. Dosierung der 5-Nitroazenaphten-Phosphonsäure 261

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

M. LECA

Réactions d'élimination des composés bicycliques à pont 187

A. MORARU, I. HORESCU, S. ŞERBAN

Catalyseurs de molybdates de bismuth modifiés pour l'amoxydation du propène 195

C. PÎRLOG, A. ALISTAR, D. NEGOIU, D. SĂNDULESCU

Combinaisons coordinatives avec de l'azote moléculaire. II. 200

L. BADEA

Considérations sur la conductivité thermique des liquides 209

F. A. GOTHARD

Etude des équilibres liquide-vapeur sur la base des propriétés d'excès. Le calcul des cœfficients d'activité des chaleurs de mélange 214

R. VÎLCU, Z. CENUŞE

Aspects de la correlation, énergie libre d'excès Gibbs-enthalpie d'excès 216

I. A. ATANASIU, M. NEAŢĂ-BĂLESCU

Réactions redox sur graphite. V. Le système Ce^{4+}/Ce^{3+} 218

V. V. JINESCU

L'évolution, les progrès et les perspectives de la rhéologie. I. 221

M. PECULEA

Une méthode approximative pour la détermination de l'effort dans les membranes métalliques des compresseurs 228

V. RADCENCO

Nouveaux aspects de la thermogazodynamique des détenteurs à piston 231

S. APOSTOLACHE

L'effet des solutions constructives sur la corrosion fissurante sous charge 237

V. I. POP, S. I. IONESCU-HOMORICEANU

Détermination du mode de traitement biologique des eaux résiduelles dans les raffineries de pétrole. V. 241

C. N. ZAHARIA

La spectrofluorimétrie expérimentale 244

C. LUCA, A. SAPATINO

L'éxtraction du wolfram (VI) dans le carbonate de propylène 251

G. E. BAIULESCU, S. POPESCU

La détermination polarographique de l'éthyl-morphine ou de la dionine 253

GH. C. CONSTANTINESCU

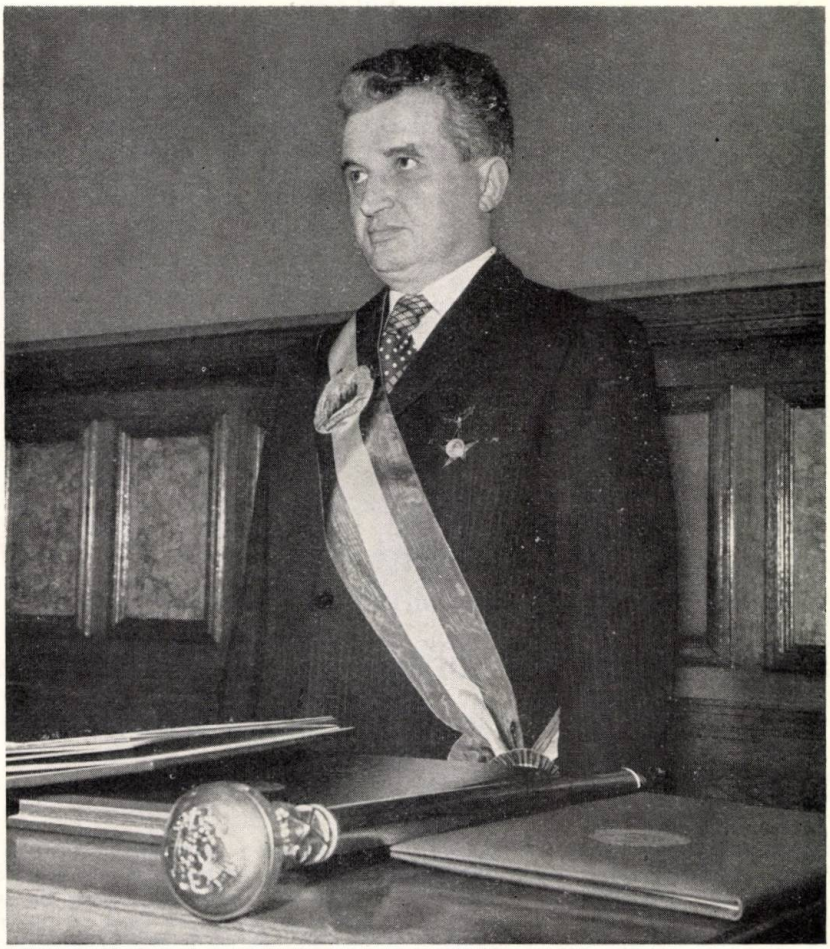
L'utilisation du colorant Victoria Reinblau BO dans la chimie analitique de l'Au (III). I. La réaction avec $[Au\ Cl_4]^-$ 255

I. NEAMŢIU

L'analyse chromatographique en couche mince de certains acides phosphoniques dérivés de l'acénaphtène. I. Le dosage de l'acide 5-nitroacénaphtènephosphonique 261

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

Exprimînd unanim voința fierbinte a întregului popor, Marea Adunare Națională a reales pe tovarășul Nicolae Ceaușescu președinte al Republicii Socialiste România



JURĂMÎNTUL PREȘEDINTELUI REPUBLICII

„Jur să slujesc cu credință patria, să acționez cu fermitate pentru apărarea independenței, suveranității și integrității țării, pentru bunăstarea și fericirea întregului popor, pentru edificarea socialismului și comunismului în Republica Socialistă România!

Jur să respect și să apăr Constituția și legile țării, să fac totul pentru aplicarea consecventă a principiilor democrației socialiste, pentru afirmarea în viața societății a normelor eticii și echității socialiste!

Jur să promovez neabătut politica externă de prietenie și alianță cu toate țările socialiste, de colaborare cu toate națiunile lumii, fără deosebire de orînduire socială, pe baza deplinei egalități în drepturi, de solidaritate cu forțele revoluționare, progresiste de pretutindeni, de pace și prietenie între popoare!

Jur că îmi voi face întotdeauna datoria cu cinste și devotament pentru strălucirea și măreția națiunii noastre socialiste, a Republicii Socialiste România!“

Institutul de cercetări chimice—ICECHIM București, distins cu înaltul titlu de „Erou al Muncii Socialiste"

Prin Decret prezidențial, semnat de tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU, Președintele Republicii Socialiste România, au fost decernate înalte distincții unor organizații județene de partid, consilii populare județene, întreprinderi și institute de cercetare-proiectare, pentru rezultate deosebite obținute în anul 1974 în îndeplinirea și depășirea sarcinilor de plan și a angajamentelor asumate în întrecerea socialistă.

Înaltul titlu de « Erou al Muncii Socialiste» și medalia de aur « Secera și Ciocanul» pentru locul I au fost conferite Institutului de cercetări chimice — ICECHIM — București, care a mai ocupat acest loc în întrecerile dintre institutele de cercetare din anii 1969—1973, fiind distins de patru ori cu « Ordinul Muncii» clasa I și o dată cu ordinul « Steaua Republicii Socialiste România» clasa I.

Solemnitatea înmînării distincțiilor a avut loc în ziua de 18 martie 1975 la Palatul Marii Adunări Naționale.

În aplauzele entuziaste ale celor prezenți, președintele Republicii Socialiste România a înmînat înaltele distincții tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, directorul general al Institutului central de cercetări chimice și director al ICECHIM.

Tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU a înmînat, de asemenea, în același cadru sărbătoresc, ordine și diplome de onoare reprezentanților celorlalte colective distinse.

Printre unitățile din industrie cărora li s-a conferit « Ordinul Muncii» clasa I, pentru locul I, se află și Combinatul chimic — Craiova, iar printre cele care au primit « Ordinul Muncii» clasa II pentru locul II se numără și Combinatul de articole tehnice din cauciuc — Jilava.

În întrecerea socialistă dintre institutele de cercetare și proiectare tehnologică s-a conferit ordinul « Meritul Științific» clasa III, pentru locul III, Institutului de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice — I.C.P.R.P. — Ploiești. Dintre institutele de proiectare ale ministerelor, a primit « Ordinul Muncii» clasa III, pentru locul III, Institutul de proiectare uzine chimice — I.P.U.C. — București.

La solemnitate secretarul organizației de partid a Institutului de cercetări chimice — ICECHIM, tovarășul Virgil Ciobanu, a exprimat, în numele organizației de partid și al tuturor lucrătorilor din institut, profundele sentimente, de gratitudine pentru înalta distincție acordată — titlul de « Erou al Muncii Socialiste». Totodată, a exprimat recunoștință pentru grija deosebită acordată activității de cercetare de către conducerea partidului, personal de către secretarul general al partidului. Indicațiile și îndemnurile tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU, date cu prilejul vizitelor de lucru în institut, constituie un puternic imbold pentru perfecționarea activității de cercetare, pentru ridicarea pe o treaptă superioară a muncii de cercetare.

Angajamentele asumate de colectivul institutului ICECHIM pe anul 1974 au fost realizate și depășite,

„. . . Acordarea acestor înalte distincții, acum, în ultimul an al cincinalului, va constitui un puternic imbold pentru toate organizațiile județene de partid, pentru organizațiile de partid din întreprinderi și instituții, pentru oamenii muncii de pe întreg cuprinsul țării de a realiza în condiții cît mai bune planul pe 1975, de a asigura îndeplinirea cincinalului înainte de termen — așa cum s-au angajat multe unități și organizații județene de partid."

NICOLAE CEAUȘESCU

prin punerea în funcțiune a zece obiective industriale cu o valoare de producție de 455 milioane lei anual, încheierea cercetărilor pentru proiectarea a zece instalații industriale, a căror valoare a producției anuale la atingerea capacității va fi de un miliard 326 milioane lei, stabilirea tehnologiilor de fabricație pentru 30 de noi produse, care vor duce la obținerea unei producții în valoare de 843 milioane lei anual.

Mobilizați de hotărîrile istorice ale celui de-al XI-lea Congres al Partidului, cercetătorii de la ICECHIM și-au axat întreaga lor activitate de cercetare pe asigurarea cu tehnologii a planului de dezvoltare a industriei chimice pe perioada 1976—1980. În același timp, o preocupare deosebită a lucrătorilor institutului va fi activitatea efectivă pe instalațiile existente, pentru realizarea și îmbunătățirea parametrilor proiectați, diversificarea sortimentelor, reducerea consumurilor specifice de materii prime și energie.

Adresîndu-se tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU, secretarul organizației de partid a Institutului ICECHIM a spus în încheiere: « Exprimîndu-ne marea noastră bucurie pentru realegerea dumneavoastră în înalta funcție de președinte al Republicii Socialiste România, ne manifestăm încă o dată recunoștința noastră fierbinte față de conducerea partidului și statului, față de dumneavoastră personal și vă asigurăm, iubite tovarășe secretar general, că lucrătorii din Institutul de cercetări chimice nu vor precupeți nimic și vor face totul pentru realizarea sarcinilor trasate cercetării științifice de Congresul al XI-lea, pentru ridicarea științei chimice românești, pentru dezvoltarea economiei noastre naționale, pentru edificarea socialismului și comunismului pe pămîntul României».

Primit cu vii și îndelungate ovații, la sfîrșitul solemnității de la Marea Adunare Națională a luat cuvîntul tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU.

Cuvîntarea, înaltă apreciere a muncii destoinice, însuflețitor îndemn spre noi și însemnate realizări în opera de edificare a socialismului, a fost subliniată în repetate rînduri cu puternice aplauze.

* * *

CINSTIREA FRUNTAȘILOR ÎNTRECERII

Institutului de cercetări chimice ICECHIM—București i-au fost decernate Steagul roșu și Diploma de onoare de unitate fruntașă pe țară în întrecerea socialistă pe anul 1974

Institutul de cercetări chimice — ICECHIM — din Capitală, căruia i s-au acordat recent, prin Decret prezidențial, titlul de « Erou al Muncii Socialiste» și medalia de aur « Secera și Ciocanul» a primit în cadrul unei festivități Steagul roșu și Diploma de fruntaș pe țară pentru locul I obținut în întrecerea dintre institutele de cercetări pe anul 1974.

Prezentînd rezultatele deosebite ale acestui colectiv — pentru a șasea oară consecutiv fruntaș în întrecerea socialistă — ing. dr. Iuliu Moldovan, director adjunct științific al ICECHIM, a reliefat că întreaga activitate de cercetare desfășurată în anul care a trecut a purtat amprenta indicațiilor tovarășului Nicolae Ceaușescu, date cu prilejul vizitelor în institut, al întîlnirilor de lucru cu cadrele de cercetători și de la înalta tribună a Conferinței naționale a cercetării științifice și proiectării. Anul 1974 a însemnat pentru colectivul institutului elaborarea a peste 200 de noi tehnologii de fabricație, pe baza cărora se poate realiza o producție anuală de 11,908 miliarde lei. Aproape 100 dintre acestea stau la baza unor noi obiective industriale și instalații prevăzute în planurile de investiții ale Ministerului Industriei Chimice pentru perioada 1975—1980. Angajamentele asumate pe anul 1974 au fost realizate și depășite.

Steagul roșu și Diploma de institut de cercetare fruntaș pe țară au fost înmînate de tovarășul Pavel Ștefan, secretar al Consiliului Central al U.G.S.R. Pentru rezultatele deosebite obținute, colectivul unității a fost felicitat de tovarășii Gheorghe Caranfil, adjunct al ministrului industriei chimice, și Petre Constantin, secretar al comitetului municipal de partid.

În încheierea festivității, cei prezenți au adresat o telegramă C.C. al P.C.R., tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU, al cărei text îl publicăm mai jos.

Telegramă

către

Comitetul Central al Partidului Comunist Român

TOVARĂȘULUI SECRETAR GENERAL NICOLAE CEAUȘESCU PREȘEDINTELE REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

Lucrătorii Institutului de cercetări chimice — ICECHIM — căruia în recenta sesiune a Marii Adunări Naționale i s-a conferit înaltul titlu de „Erou al Muncii Socialiste" și medalia de aur „Secera și Ciocanul", întruniți în adunarea festivă prilejuită de acordarea Steagului roșu și a Diplomei de institut de cercetare fruntaș pe țară, pentru ocuparea locului I în întrecerea desfășurată între institutele de cercetare în anul 1974, își exprimă profundele lor mulțumiri față de conducerea de partid și de stat, față de dumneavoastră mult iubite tovarășe secretar general Nicolae Ceaușescu.

Acționînd cu hotărîre pentru înfăptuirea cincinalului înainte de termen, punînd în valoare prețioasele indicații date de dumneavoastră personal cu ocazia vizitelor de lucru în institutul nostru privind orientarea și perfecționarea activității de cercetare, vă raportăm că angajamentele asumate pe anul 1974 au fost realizate și depășite prin punerea în funcțiune a 10 obiective industriale cu o valoare a producției de 455 milioane lei anual, încheierea cercetărilor pentru proiectarea a 10 instalații industriale, cu o valoare a producției anuale la atingerea capacității de 1 miliard 326 milioane lei, stabilirea tehnologiilor de fabricație pentru 30 noi produse, care vor duce la obținerea unei producții cu o valoare de 843 milioane lei anual.

Steagul de fruntaș pe ramură și Diploma ce ne-au fost înmînate astăzi constituie o înaltă apreciere a activității institutului nostru pentru anul 1974 și în același timp un puternic imbold pentru munca noastră viitoare.

p. Președintele Consiliului Științific,
Ing. dr. IULIU MOLDOVAN

Președintele Comitetului Sindicatului,
Ing. PETRE POTOP

Mobilizați de hotărîrile istorice ale celui de-al XI-lea Congres al Partidului și de chemarea dumneavoastră de a transforma cincinalul următor într-un cincinal al revoluției tehnico-științifice, ne angajăm ca în anul 1975 să realizăm 14 tehnologii noi la fază industrială cu o valoare a producției de 1 miliard 5 milioane lei, să elaborăm 13 tehnologii originale care vor conduce la eliminarea licențelor și la o valoare a producției anuale la realizarea instalațiilor de 702 milioane lei, precum și să realizăm 13 tehnologii ce vor sta la baza documentației pentru instalații industriale cu o valoare a producției de 1 miliard 206 milioane lei anual.

Planul de cercetare al ICECHIM pe anul 1975 prevede o mărire a aportului institutului în economia națională prin creșterea cu 24% a producției realizate față de anul 1974.

În același timp, o preocupare deosebită a lucrătorilor institutului nostru va fi activitatea efectivă pe instalațiile existente, pentru realizarea și îmbunătățirea parametrilor proiectați, diversificarea sortimentelor, reducerea consumurilor specifice de materii prime și energie.

Exprimîndu-ne încă o dată marea noastră bucurie pentru realegerea dumneavoastră în înalta funcție de președinte al Republicii Socialiste România, vă asigurăm, mult stimate tovarășe NICOLAE CEAUȘESCU, că toți lucrătorii institutului nostru vor acționa cu toate puterile pentru înfăptuirea Programului Partidului Comunist Român de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

Secretarul Comitetului P.C.R.,
Ing. VIRGIL CIOBANU

Locțiitor al Secretarului Comitetului U.T.C.,
Ing. VIRGIL SĂRĂCHIE

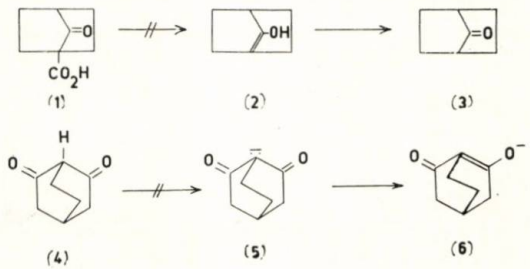
MINODORA LECA

Reacţii de eliminare a compuşilor biciclici cu punte

C.D. 547.594.4: 66.095,252: 541.6

On the basis of relevant literature data, the elimination reactions of bicyclic and polycyclic compounds with bridge are discussed, special emphasis being placed on the applicability limits of Bredt's rule. The validity of the reformulation given by Wiseman for Bredt's rule is illustrated by the stable "anti-Bredt" compounds as well as by the transition products obtained.

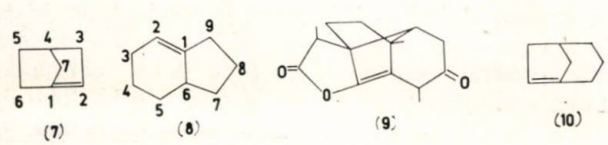
Imposibilitatea aparentă a sistemelor biciclice cu punte, formate dintr-un număr relativ mic de atomi, de a adapta legături duble la poziţiile cap de punte este explicată de formularea semiempirică cunoscută sub numele de regula lui B r e d t [1]. Astfel, faptul că cetoacidul (1) nu se decarboxilează la cetona (3) nici chiar la 500°C [2], sau că bazele puternice nu îndepărtează hidrogenul potenţial acid al β-dicetonei (4) [3], se poate atribui instabilităţii intermediarului enolic (2) sau contributorului de rezonanţă (6) al enolatului.



Regula lui Bredt este discutată şi fundamentată pe baze electronice într-o serie de articole de ansamblu [4—7] şi de tratate [8—10].

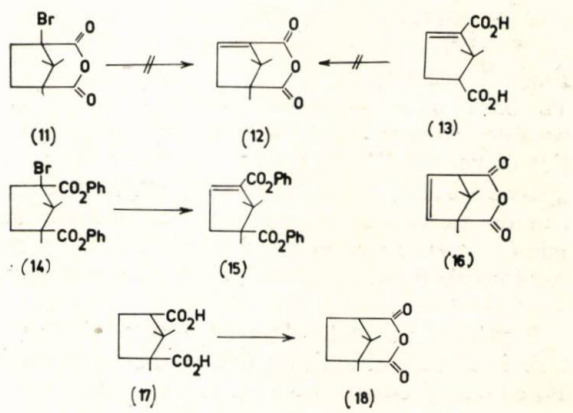
I. Regula lui Bredt

Regula lui Bredt încearcă să stabilească limitele structurale ale olefinelor biciclice cu legătura dublă la capătul punţii, de tipurile arătate în formulele (2), (6) sau (7), adică ale structurilor cu punţi atomice. Astfel, în biciclo [2,2,1]hept-1-enă (7) punţile C-7 metano- sau C-5 şi C-6 etano- sînt punţi atomice care leagă atomii de carbon capete de punte C-1 şi C-4. Structurile biciclice cu cicluri fuzionate, ca biciclo [4,3,0] non-1-ena (8), nu se consideră supuse regulii lui B r e d t:

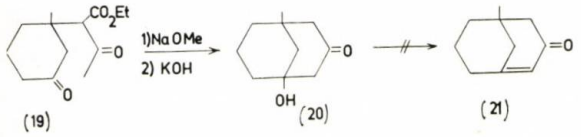


Pentru un compus biciclic [x, y, z] se aplică regula lui Bredt cînd $x \geqslant y \geqslant z \neq 0$. Suma atomilor din punţile unui sistem biciclic a fost notată de F a w c e t t [4] cu S ($S = x + y + z$) şi a fost numită număr de tensiune. F a w c e t t arată, de asemenea [4], că multe sisteme triciclice, în care nu toate ciclurile sînt contigue mutual, pot fi tratate ca compuşi biciclici substituiţi. Astfel, structura policiclică (9) poate fi considerată pe baza regulii lui B r e d t, deoarece conţine elemente ale biciclo [3,2,1]-octanului cu legătura dublă la capul de punte. Olefina (10) violînd regula lui Bredt, acelaşi lucru se va întîmpla şi cu olefina (9).

În primele două decenii ale acestui secol, B r e d t a formulat ipoteza că olefinele biciclice cu legătura dublă la capul de punte, formate dintr-un număr relativ mic de atomi, nu reprezintă entităţi stabile din cauza tensiunii de ciclu inerente în asemenea sisteme. Prima observaţie de acest fel a fost concluzia lui B r e d t [11] că anhidrida acidului α-bromocamforic (11) nu se dehidrobromurează nici în condiţii energice (chinolină, reflux 48 ore), în timp ce bromura (14) se dehidrobromurează şi că acidul (13) nu se ciclizează, pe cînd dihidroanalogul său (17) se ciclizează. Comportarea de mai sus a fost explicată de B r e d t pe baza instabilităţii mai mari a anhidridei (12) faţă de (16) sau (18), pe care i-a putut prepara.



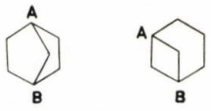
Ipoteza lui Bredt asupra instabilității legăturii duble la capul de punte al unui sistem biciclic a fost folosită după puțin timp de Rabe [12] pentru a susține structura:



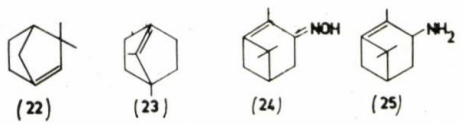
(19) (20) (21)

atribuită β-hidroxicetonei (20), rezultată din ciclizarea aldolică a dionei (19), deoarece acest produs nu se deshidratează la enona (21), presupusă instabilă.

În 1924, Bredt a formulat regula sa astfel [1]: „pe baza concepțiilor noastre asupra poziției atomilor în spațiu, în sistemele din seria camfanului și pinanului, ca și în compușii constituiți similar, nu se poate introduce o legătură dublă carbon — carbon la pozițiile de ramificare A și B ale punții de atomi de carbon (capetele punții)".



În această formă, regula s-a folosit adesea, ca, de exemplu, pentru eliminarea structurilor (22) — (25), după ce compușii ce ar putea avea asemenea structură au fost preparați [4]:



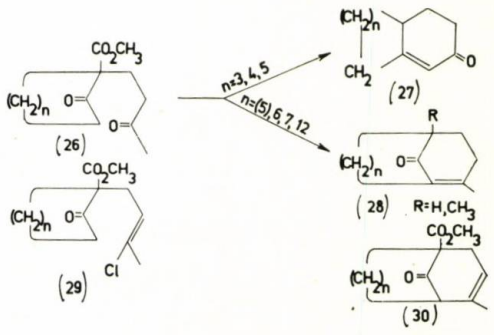
(22) (23) (24) (25)

II. Limitele regulii lui Bredt

În ciuda limitelor înguste considerate de Bredt, regula s-a aplicat fără ezitare la sisteme biciclice mai mari, ca, de exemplu, sistemul biciclo [3,3,1] nonanic al lui Rabe [12]. Pentru marea majoritate a cercetătorilor, părea clar că poate exista o legătură dublă la capul de punte dacă una dintre punți este suficient de mare, dar nu era clar care era limita de aplicabilitate.

Folosind modelul cu bile pentru construirea moleculelor, se poate trage concluzia că o alchenă biciclică la cap de punte este netensionată cînd $S = 11$. Depinzînd de puntea care conține legătura dublă, sistemele cu $S = 10$ și $S = 9$ au tensiune de ciclu mică, în timp ce sistemul cu $S = 8$ este puternic tensionat. Pe baza unor asemenea motive, Fawcett [4] consideră că pot exista intermediari de reacție tranziționali pentru $S \geqslant 6$. Pentru compuși izolabili, însă, „pare probabil că dacă nesaturarea se găsește la poziția cap de punte într-un sistem ciclic cu punte relativ mic ($S < 9$), nu va exista o legătură dublă normală, dar formele diradicalică sau / și dipolară vor contribui mult la starea moleculei" [4].

Problema punctului la care regula lui Bredt nu trebuie să se mai aplice a fost studiată sistematic de Prelog și colab. [13—14]. Ei au studiat ciclizarea unei serii de 2-carbometoxi-2-(3-cetobutil)-cicloalcanone (26) și 2-carbometoxi-2(3-clorocrotil)-cicloalcanone (29). Ciclizarea dicetoesterilor (26) s-a realizat în acid acetic fierbinte, care conținea soluție apoasă de acid clorhidric, printr-o condensare aldolică intramoleculară. Are loc de asemenea decarboxilarea în aceste condiții, conducînd fie la o cetonă biciclică α,β-nesaturată cu punte, fie la una fuzionată, depinzînd de dimensiunea ciclului dicetoesterului inițial:



Ciclurile mici (26, $n = 3$ sau 4) permit formarea sistemelor fuzionate (27); ciclurile mari (26, $n = 6$, 7 sau 12) duc la formarea sistemelor ciclice cu punte (28) (R = H). Pentru cicluri de dimensiuni intermediare (26, $n = 5$), s-au obținut amestecuri. Randamentele cetonelor ciclice fuzionate și cu punte, pentru diferite valori ale lui n, sînt date în tabela 1 [13, 14].

Tabela 1

RANDAMENTELE PRODUȘILOR DE CICLIZARE A DICETOESTERILOR (26)

n	% (27)	% (28)
4	65	0
5	32	14
6	0	76

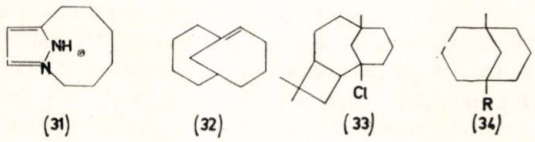
Cînd s-a ciclizat clorura (29) cu acid sulfuric concentrat (reacția Wichterle), decarboxilarea nu a avut loc și s-a obținut un β-cetoester nesaturat biciclic [n, 3, 1,], indiferent de dimensiunea ciclului. Poziția legăturii duble din compuși este determinată, însă, de dimensiunea ciclului clorocetoesterului inițial (29). Ciclurile mici (29, $n = 3$ sau 4) duc la formarea cetoesterului (30) cu legătura dublă neconjugată, iar ciclurile mari (29, $n = 5$ sau 10) duc la formarea cetoesterului (28) (R = CO_2CH_3) cu legătura dublă conjugată, situată la cap de punte.

Prelog a studiat, de asemenea [15—17], formarea catalizată de acizi a fenolilor aromatici legați prin punte meta, și cel mai mic sistem obținut a fost pentru $n = 5$.

Aceste rezultate l-au dus pe Prelog la concluzia că pentru compuși stabili regula lui Bredt nu trebuie să interzică sistemul biciclo [5, 3, 1] undecenic ($S = 9$), dar că aceasta interzice biciclo [4, 3, 1] decena [$S = 8$) și biciclo [3, 3, 1] nonena ($S = 7$). El consideră că [14]: „dacă o legătură dublă se găsește la capul punții unor sisteme ciclice cu punte atomică mică, atomul de carbon de la capul de punte va devia puternic de la aranjamentul plan trigonal al electronilor σ, care este preferat pentru o legătură dublă obișnuită. Deoarece forma și aranjarea spațială a orbitalului p_z poate fi alterată numai într-o măsură limitată, o

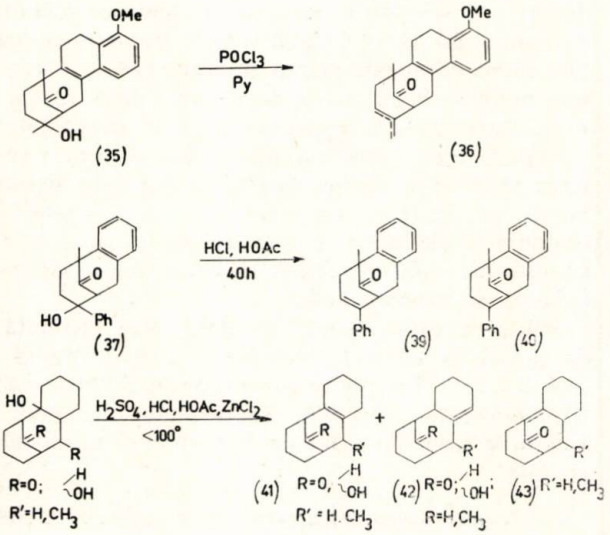
asemenea situaţie sterică va duce la necuplarea sistemului de electroni π ai legăturii duble şi, deci, la creşterea nivelului energetic, adică la o scădere a stabilităţii".

Concluzia lui Prelog ($S \geqslant 9$) a primit o confirmare în izolarea biciclo[6, 2, 1]undecenpirazolului (31) [18] şi biciclo[4, 4, 1]undec-1-enei (32) [19]. În plus, în literatură sînt multe exemple de reacţii care ar duce la biciclo[4, 3, 1]dec-1-enă şi care nu au loc dacă decurg „normal", aşa cum este de aşteptat pentru un sistem netensionat. Astfel, clorura (33) nu



(31) (32) (33) (34)

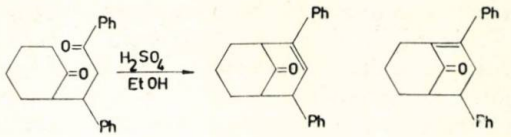
reacţionează cu viteză măsurabilă cu etilat de sodiu concentrat în 12 ore la 100°C [5]. Alcoolul (34) (R = OH) este stabil la acţiunea pulberii de zinc la 230°C [20], clorura sa (34, R = Cl) este stabilă în N,N-dimetilanilină la 193°C şi xantatul său (34, R = = OCSSMe) este stabil în benzen la reflux. Cetolii steroidici epimeri (35) nu formează cetone conjugate la deshidratare [21]; cetolii (37) [22] şi (38) (R = 0) [23, 24] de asemenenea nu conduc la olefine la cap



(35) (36) (37) (39) (40) (38) (41) (42) (43)

de punte, în ciuda gradului mare de conjugare care ar fi realizat în enonele (40), respectiv (43); diolii (38) $\left(R = \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\right)$ elimină uşor grupa hidroxil terţiar în mediu acid, rezultînd numai alcoolii nesaturaţi (41) $\left(R = \begin{matrix} H \\ \sim OH \end{matrix}\right)$ şi (42) $\left(R = \begin{matrix} H \\ \sim OH \end{matrix}\right)$[25].

A l l e n şi S a l l a n s [26], repetînd unele lucrări ale lui S t o b b e [27], au tratat 2-(α-fenil-β-benzoiletil) ciclohexanona (44) cu acid sulfuric concentrat în etanol şi au obţinut 55% 2,4-difenilbiciclo[3, 3, 1] non-2-en-9-ona (45), căreia i-au atribuit, însă, structura (46).

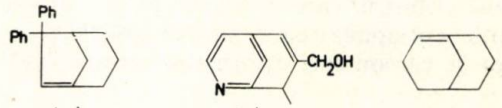


(44) (45) (46)

C o p e [28] a corectat atribuirea de structură pe baza spectrelor în ultraviolet şi a regulii lui Bredt. Spectrele de rezonanţă magnetică nucleară [29] sînt, de asemenea, în concordanţă cu structura (45).

III. Reformarea regulii lui Bredt

Pînă în anul 1966 inclusiv literatura nu dă nici o structură cu legătura dublă la cap de punte în sistemele biciclodecanice ($S = 8$) sau mai mici. Unele structuri neverificate, ca biciclooctena (47), au fost considerate şi eliminate de F a w c e t t [4], iar altele au fost discutate în articol. A b d u s a m a t o v, U b a e v şi I u n o s o v [30] au atribuit unui alcaloid natural structura (48), pe baza spectrelor în I.R. şi a datelor de spectroscopie de masă. Deoarece heterociclii cu



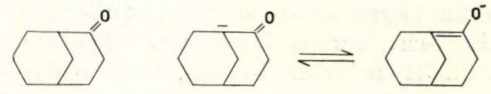
(47) (48) (49)

azot pot fi, de asemenea, consideraţi pe baza regulii lui B r e d t [4], este foarte probabil că această atribuire de structură nu este corectă şi că ea are la bază, cel mai probabil, scheletul piridinic.

Cu toate cele discutate, biciclo [3, 3, 1] non-1-ena (49) este un compus izolabil, deşi, fără îndoială, puternic reactiv, plasînd astfel limita regulii lui Bredt la $S = 7$ în loc de $S = 9$, cum au indicat concluziile lui Prelog. Cele mai importante dovezi care conduc la această concluzie sînt prezentate în continuare.

1. *Dovezi privitoare la sinteza potenţială a biciclo-[3, 3, 1] non-1-enei*

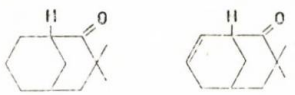
Descoperirea lui S c h a e f e r şi L a r k [31] că biciclo [3, 3, 1] nonan-2-ona (50) schimbă uşor cu deuteriu pînă la trei atomi de hidrogen în hidroxid de sodiu deuterat — apă grea la 95°C sugerează ideea că anionul intermediar (51), care are caracter de legătură dublă la capul de punte, poate exista în acest sistem. Importanţa lui (51b) ca structură canonică în hibridul de rezonanţă este sugerată de rezultatele obţinute de B a r t l e t [3] asupra dicetonei (4):



(50) (51a) (51b)

Scăderea benzii de rezonanţă din spectrul RMN, atribuită protonului de la C-1 [31], şi temperaturile mult mai ridicate necesare pentru homoenolizare [32] dovedesc că protonul de la capul de punte este al

treilea proton schimbat, după cei doi protoni C-3 [33], şi nu protonul de la C-8 (homoenolizare). Unele date cinetice asupra schimbului cu deuteriu al protonilor de la capul de punte al cetonelor (52) şi (53) în metilat de sodiu—alcool metilic deuterat [34] susţin rezultatele lui Schaefer: protonii de la capul de punte se schimbă cu viteze de ordinul 10^2 şi, respectiv, 10^3 mai mici decît protonul α al ciclohexanonei în condiţii similare.



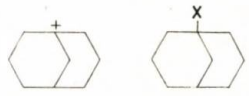
(52) (53)

Studiile de decarboxilare termică a β-cetoacizilor biciclici cu grupa carboxil la capul de punte indică, de asemenea, posibilitatea de scădere a limitei regulii lui Bredt. Este general acceptat faptul că decarboxilarea unor asemenea acizi decurge printr-un intermediar enolic cu legătura dublă la capul de punte [4, 35, 36]. În tabela 2, luată parţial din lucrarea [37] şi completată cu celelalte date din literatură, sînt trecuţi β-cetoacizii studiaţi, condiţiile în care se decarboxilează, dimensiunea celui mai mare dintre cele două cicluri în care se găseşte grupa carbonil şi unghiurile corespunzătoare dintre orbitalele p_z ale atomilor de carbon care ar urma să formeze legătura dublă.

β-Cetoacizii cu ciclul enolic mai mare de opt atomi de carbon se decarboxilează uşor sub 100°C.

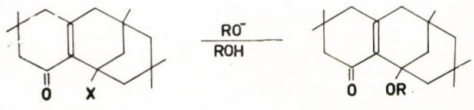
Aceste date arată totodată că stabilitatea unei legături duble la capul de punte depinde de ramura sistemului biciclic în care este conţinută [a se compara comportarea β-cetoacizilor izomeri (58) şi (65)].

Tensiunea carbocationilor capete de punte constituie o altă dovadă asupra stabilităţii olefinelor biciclice, deoarece cationii sînt stabili cînd posedă geometrie plană sp^2. Gleicher şi Schleyer [50] au calculat tensiunea pentru cationi biciclici de tipul (68) şi au corelat-o cu vitezele de solvoliză ale bromurilor corespunzătoare. Pentru bromura (69) (X = Br),



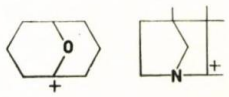
(68) (69)

necunoscută atunci, au prevăzut o viteză de solvoliză aproximativ egală cu a bromurii de *terţ*-butil. Corectitudinea acestei prevederi a fost demonstrată apoi de Schleyer [51], care a sintetizat bromura (69) şi a arătat că viteza sa de solvoliză este 1/12 din cea prevăzută. Viteza de solvoliză a clorurii corespunzătoare (69, X = Cl) [52] este în concordanţă cu cele arătate. Solvolizele uşoare ale halogenurilor (70) care, în mediu bazic, conduc la eterii (71) [53] constituie alte rezultate în acord calitativ cu prevederile lui Schleyer:



(70) X=Cl, Br (71) R=H, Me, Et

S-a găsit, de asemenea, că stabilitatea cationului heterociclic (72) este mai mică decît a cationului (68) [54], din cauza inhibiţiei rezonanţei atomului de oxigen din punte cu atomul de carbon cap de punte cu sarcină pozitivă. Tot pentru compuşii biciclici cu punte care conţin heteroatomi, s-a demonstrat că stabilitatea aşa-zisă anormală a cationului (73) se dato-



(72) (73)

reşte stabilizării sarcinii pozitive de către electronii neparticipanţi ai azotului cap de punte [55]. Aceştia acţionează ca grupă vecină în stabilizarea carbocationului incipient, prin acoperirea parţială a orbitalului *p* care se dezvoltă, ducînd la formarea legăturii π.

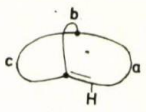
Cercetările lui Prelog au dat $S = 9$ ca limită pentru olefinele biciclice la cap de punte izolabile. Trebuie subliniat, însă, faptul că studiile sale au fost realizate în condiţii de echilibru, ducînd, deci, la produşi supuşi controlului termodinamic. În condiţiile de reacţie are loc izomerizarea catalizată de acizi, care plasează legătura dublă în poziţia cea mai stabilă pentru scheletul de atomi de carbon dat, chiar dacă conjugarea cu o grupă carbonil ar mări stabilitatea. Astfel, biciclo [5, 3, 1] undecena (28, $n = 5$) adaptează uşor legătura dublă la capul punţii formate din trei atomi de carbon, pe cînd analogul său biciclo [4, 3, 1]-decena (28, $n = 4$) nu prezintă o asemenea tendinţă. Aceasta arată că, în ultimul sistem, izomerul cu legătura dublă conjugată la cap de punte (28, $n = 4$) este mai puţin stabil decît izomerul neconjugat (30, $n = 4$), care nu are legătura dublă la capul punţii.

Faptele menţionate nu spun nimic despre stabilitatea absolută a olefinei la cap de punte în sistemul biciclo [4, 3, 1] decanic. Dacă există o metodă de obţinere a olefinelor la cap de punte cu $S < 9$ în condiţii de control cinetic, acestea devin compuşi izolabili şi caracterizabili.

Scăderea limitei regulii lui Bredt este susţinută şi de faptul că olefinele biciclice la cap de punte cu $S = 8$ şi $S = 7$ se pot construi uşor cu ajutorul modelelor moleculare flexibile, care seamănă mai mult cu legăturile reale ale atomilor de carbon decît modelele cu bile.

2. *Relaţia dintre structură şi tensiunea de ciclu; regula lui Bredt reformulată*

În anul 1967, Wiseman [56] a propus un criteriu mai fundamentat decît al lui Fawcett [4] pentru aprecierea limitelor de aplicabilitate a regulii lui Bredt. Acesta permite să se determine atît dacă o legătură dublă poate fi introdusă la capul de punte al unui sistem biciclic, cît şi ramurile sistemului care pot conţine o asemenea legătură dublă.

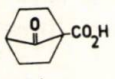
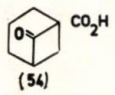
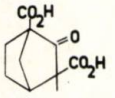
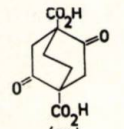
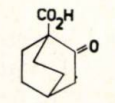
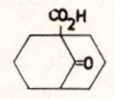
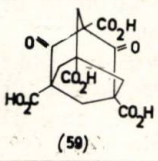
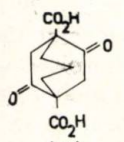
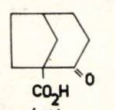
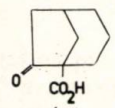
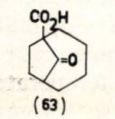
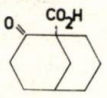
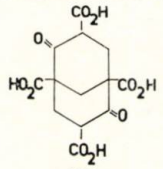


(74)

Structura (74) reprezintă un sistem biciclic cu legătura dublă la cap de punte generalizat. Cele trei ramuri ale sistemului ciclic conţin trei cicluri: *ab*, *ac*

Tabela 2

DECARBOXILAREA TERMICĂ A β-CETOACIZILOR BICICLICI

Compusul	Temperatura de decarboxilare, °C	Dimensiunea ciclului enolic	Unghiul dintre orbitale	Indicația bibliografică
1	2	3	4	5
 (1)	nu se decarboxilează la 500	5	90	2
 (54)	350 [a]	6	90	38
 (55)	nu se decarboxilează la 310°	6	90	39
 (56)	280[b]	6	~90	40,41
 (57)	nu se decarboxilează nici în condiții energice	6	~90	41
 (58)	nu se decarboxilează la 240	6	90	4,42
 (59)	nu se decarboxilează la 346	6	90	43
 (60)	240	7	80	44
 (61)	260	7	50	45
 (62)	320	7	60	45
 (63)	220	7	65	32
(64)	240	7	65	46
 (65)	145	8	30	47
 (66)	220[c] 110[d]	8	30	48
(67)	132	8	30	49

a) cu izomerizare; *b)* pierde o grupă carboxil cu randament mic la 280°C [40]; *c)* încălzire cu apă în autoclavă 1 oră la 220°C *d)* prin hidroliza tetraesterului corespunzător în amestec de acid clorhidric concentrat, apă și acid acetic cu clorură cuproasă la fierbere [48].

și *bc*. Legătura dublă este exociclică față de ciclul *bc* și endociclică în ciclurile *ac* și *ab*. Deoarece legătura dublă se găsește la punctul de ramificare a celor două cicluri, ea trebuie să fie substituită *cis* în unul dintre cicluri (*ab*) și *trans* în celălalt (*ac*). W i s e m a n sugerează ideea că tensionarea legăturii duble de la capul de punte al unui sistem biciclic este strîns legată de tensionarea legăturii duble din *trans*-cicloalchena corespunzătoare. *Trans*-ciclooctena este *trans*-cicloalchena izolabilă [57] cu cel mai mic număr de atomi de carbon; *trans*-cicloheptena s-a obținut numai ca intermediar de tranziție [58]. O relație similară există pentru *trans*-2-ciclooctenonă [59] și *trans*-2-cicloheptenonă [60, 61]. Prin analogie, o alchenă biciclică la cap de punte este izolabilă cînd cel mai mare dintre cele două cicluri care conțin legătura dublă este constituit din cel puțin opt atomi, și anumite alchene la cap de punte pot fi preparate chiar cu legătura dublă într-un ciclu de șapte atomi. Similar, intermediari de tranziție sînt posibili cînd cel mai mare dintre ciclurile care conțin legătura dublă este format din șapte atomi.

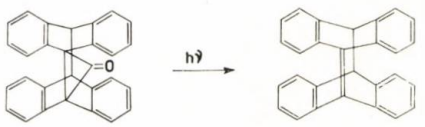
Studiile de decarboxilare ale β-cetoacizilor biciclici cu grupa carboxil la capul punții (tabela 2) susțin acest criteriu. Decarboxilarea acestora avînd loc printr-un intermediar enolic [35], dimensiunea celui mai mare dintre cele două cicluri care conțin funcțiunea enol determină ușurința de decarboxilare. După cum se vede din tabela 2, acizii care conduc la cicluri enolice mai mari de opt atomi pierd bioxidul de carbon ușor [4, 15]. Cînd ciclul enolic este format din opt atomi, sînt necesare temperaturi de aproximativ 150°C [47—49]. Ciclurile enolice de șapte atomi necesită temperaturi cuprinse între 220 și 320°C [44—46], iar cele de șase nu se decarboxilează în general [2, 39] sau se decarboxilează cu izomerizare [38, 40].

Acest criteriu scade limita de aplicabilitate a regulii lui Bredt la $S \geqslant 7$ pentru compuși izolabili și $S \geqslant 6$ pentru intermediari de tranziție.

Ipoteza lui Wiseman a fost confirmată de obținerea unei serii întregi de olefine biciclice cu legătura dublă la cap de punte.

3. *Compuși anti-Bredt*

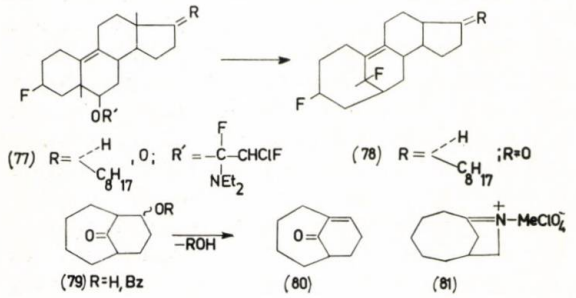
Olefina (76), care conține elemente ale sistemului biciclo [4, 2, 2]-decanic, a fost preparată din ciclopropanona (75) [62]:



(75) (76)

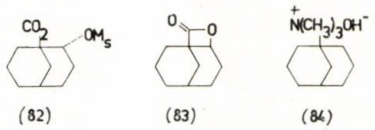
Brial și Mousseron-Canet [63] au obținut cu randament bun biciclo [4, 3, 1] decena, încorporată într-un nucleu steroidic, prin transpoziția eterului (77), iar Gordiner și colab. [64] au obținut biciclo-[4, 3, 1] dec-1-en-10-ona (80) prin deshidratarea alcoolului (79) (R = H) și prin piroliza benzoatului (79) (R = Bz).

Ca sistem biciclic heterociclic cu legătura dublă la cap de punte, pentru $S = 8$, s-a preparat sarea de iminiu (77) [65] din aminocetona perclorată corespunzătoare.



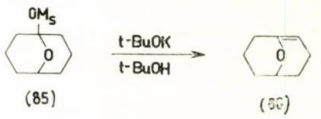
(77) (78) (79) R=H, Bz (80) (81)

De o atenție deosebită s-a bucurat prepararea sistemelor biciclice, homociclice și heterociclice care necesită introducerea unei legături duble *trans* într-un ciclu de opt atomi ($S = 7$). Astfel, biciclo [3, 3, 1]-non-1-ena (49), prima alchenă obținută din această serie, a fost preparată concomitent și independent de către Marshall și Faubl [66], prin fragmentarea β heterolitică a sării de sodiu a acidului *endo*-2-metansulfonoxi-biciclo [3, 3, 1] nonan-1-carboxilic (82) în dimetilsulfoxid și prin piroliza lactonei acidului *exo*-2-hidroxi-biciclo [3, 3, 1] nonan-1-carboxilic (83) la 260°C, iar de către Wiseman [56] și Wiseman și Pletcher [37], prin piroliza hidroxidului de amoniu cuaternar (84) la 140°C:



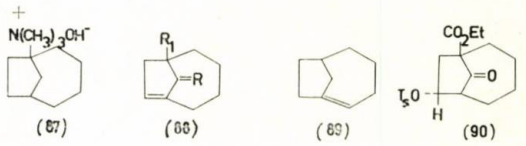
(82) (83) (84)

9-Oxo-biciclo [3, 3, 1] non-1-ena (86) s-a preparat [54] prin tratarea 9-oxo-biciclo [3, 3, 1] nonan-1-metansulfonatului (85) cu *terț*-butoxid de potasiu în *terț*-butanol la 80°C:



(85) (86)

Prin piroliza hidroxidului de amoniu cuaternar (87) la 140°C s-au obținut biciclo [4, 2, 1] non-1(8)-ena (88, R = 2H, R_1 = H) și biciclo [4, 2, 1]-non-1 (2)-ena (89) [67], în raportul 5:1, iar prin tratarea tosilatului (90) cu colidină se obține 6-carbetoxi-biciclo [4, 2, 1]-non-1(8)-en-9-ona (88, R = O, $R_1 = CO_2Et$) [68—70]:



(87) (88) (89) (90)

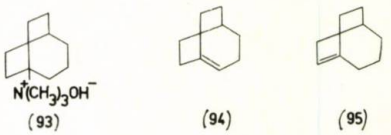
Ultima olefină biciclică cu legătură dublă *trans* în ciclu de opt atomi este biciclo [5, 3, 1] undec-7 (11)-en-8-ona (92), obținută de Buchanan și Jamieson [71] prin tratarea mesilatului (91) cu baze:

(91) (92)

Autorii au arătat [71] că dacă ipoteza lui Wiseman este valabilă, atunci sistemul biciclo [5, 3, 1] undecanic este sistemul cel mai mic care poate tolera legături duble la cap de punte în toate cele trei poziții posibile, iar olefina cu legătura dublă C-7 — C-11 (92) este cea mai tensionată.

Olefinele la cap de punte cu legături duble *endo*-ciclice în cicluri de șapte atomi sau mai mici sînt prea puțin stabile pentru a permite izolarea și purificarea. Formarea acestora ca intermediari de tranziție poate fi pusă în evidență prin captare cu diene.

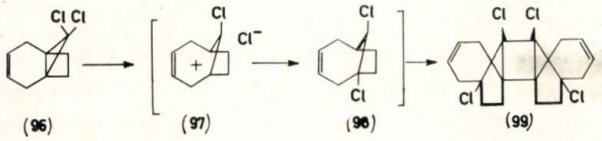
Prima dovadă de obținere a unor astfel de olefine puternic tensionate este piroliza hidroxidului de amoniu cuaternar (93) la 155°C în vid [72], care dă un produs cu miros asemănător olefinelor (49), (88) (R = 2H, R_1 = H) și (89), dacă este colectat la —70°C, și un produs corespunzător dimerilor olefinelor (94) și (95), la temperatura camerei. Dacă piroliza s-a făcut în prezența 1,3-difenilizobenzofuranului, s-a izolat un aduct Diels — Alder cu randament de 18%. Pentru sinteza olefinei (94) o metodă mai bună este reacția tionocarbonatului ciclic al biciclo [3, 2, 1]-



(93) (94) (95)

octan-1, 2-diolului cu trietilfosfită, la 165°C, în prezența 1,3-difenilizobenzofuranului [73] (randament 62%). O altă dovadă de generare a unei duble legături cap de punte într-un ciclu de șapte atomi este adiția dicloro-carbenei la 3,6-dihidrobenzociclobutenă [74]: aductul (96) format inițial este instabil termic cînd se dizolvă în solvenți aprotici dipolari. La temperatura camerei are loc o reacție exotermă și se formează

cristale ce corespund dimerului lui (96). Singura cale de formare a dimerului (99) este deschiderea de ciclu a lui (96) prin (97) la specia de tranziție (98), care are o legătură dublă la cap de punte (98), a fost, de asemenea, captat prin adăugare de furan, cînd s-a format un amestec de aducți 1:1.

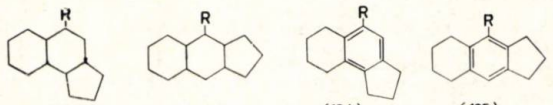


(96) (97) (98) (99)

Considerații de stabilitate duc la valori maxime ale tensiunii de 20—22 kcal/mol pentru ciclurile de mai sus. Pentru biciclo [3, 3, 1]-non-1-enă (49) s-a obținut valoarea 12 kcal/mol [75], iar tensiunea într-un ciclu de șase atomi cu legătură dublă *trans* se apreciază la cel puțin 30 kcal/mol [74].

Multe reacții de eliminare, care cer introducerea unei duble legături *trans* într-un ciclu de șase atomi fie nu au loc, fie au loc cu izomerizarea scheletului biciclic cu punte. Astfel, s-a constatat că partea principală a produșilor de acetoliză a biciclo [3, 2, 1] octil-(100) și biciclo [3, 3, 1] noniltosilaților (101), cu grupa tosil în puntea de un atom de carbon, o constituie compușii cu schelet biciclic fuzionat [75]. Solvoliza derivaților *exo*-8-biciclo [3, 2, 1] octanici [76, 77], precum și a *anti*-și *sin*-biciclo [3, 2, 1] oct-2-en-tosilaților [78] este însoțită de apariția unor cantități apreciabile de compuși biciclici fuzionați.

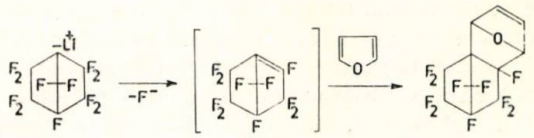
Eliminarea grupei hidroxil secundar din alcoolii nesaturați (41) și (42) $\left(R = \begin{matrix} H \\ \diagup \\ \sim OH \end{matrix}\right)$ sau a ambelor grupe hidroxil din diolii (38) $\left(R = \begin{matrix} H \\ \diagup \\ \sim OH \end{matrix}\right)$ [23, 79—81] duce la amestecul de hidrocarburi fuzionate saturate și nesaturate, cu anelare liniară sau angulară (102) — (105):



(102) (103) (104) (105)

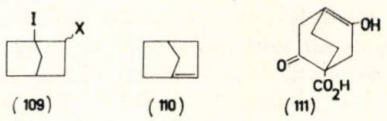
Regula lui Bredt se aplică reacțiilor de eliminare pirolitică la fel ca pentru spectrul de mecanisme E1-E2-E1cB. Eliminarea pirolitică a grupei acetat din puntea de un atom de carbon a sistemului biciclo-[7, 3, 1, $0^{2,7}$] tridecanic (41) și (42). $R = \begin{matrix} H \\ \diagup \\ \sim OAc \end{matrix}$ duce la tetralină, tetraline substituite și hidrocarburile (102) — (105) [23, 82].

Prima dovadă de obținere a unui intermediar de tranziție cu legătura dublă la cap de punte într-un ciclu de șase atomi a fost descompunerea derivatului cu litiu (106) în prezența furanului [83]. În asemenea condiții se obține un lichid ceros, format din două componente în cantități aproximativ egale, cu formula brută și spectrul de masă corespunzătoare aductului Diels — Alder (108). Formarea sa se poate explica numai prin existența tranzitorie a intermediarului (107), care implică o legătură dublă *trans* într-un ciclu de șase atomi:



(106) (107) (108)

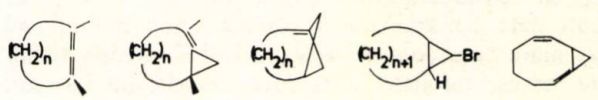
O confirmare ulterioară aparține cercetătorilor K e e s e și K r e b s [84], care au pus în evidență formarea norbornenei-1 (110) ca intermediar comun în reacțiile de bisdehalogenare ale *endo*- și *exo*-2-halo-1-iodoboranilor (109) (X = Cl, Br) cu compuși organici cu litiu. În prezența furanului s-a detectat formarea perechii diastereomere a aductului Diels — Alder furan-norbornenă-1:



(109) (110) (111)

Lucrînd cu diacid (56) optic activ, B u c h a n a n [41] a arătat că în acest caz nu se produce decarboxilarea directă de tip Westheimer prin intermediarul enolic (111), ci reacția are loc prin ruperea reversibilă a legăturii C-1 — C-2, care duce la un intermediar monociclic plan. Faptul că β-cetoacidul (57) nu se decarboxilează sugerează că numai în cazul acidului (56) intermediarul conține o funcțiune β-cetoacid care poate suferi decarboxilare Westheimer normală.

K ö b r i c h [7] consideră că cicloalenele oferă o analogie suplimentară între tensiunea de ciclu a monociclenelor instabile și a olefinelor biciclice la cap de punte. Acest lucru este justificat de faptul că punțile metilenice scurte provoacă, în afara deformărilor în plan și în afara planului ambelor legături duble, o torsionare a legăturii π, deformînd unghiurile de valență de la capete de la valoarea normală de 90°C la o orientare coplanară. Dacă se transformă una dintre legăturile duble ale cicloalenei (112) într-un ciclu de trei atomi de carbon, rezultă un metilenciclopropan cu legătura dublă la cap de punte (113). Asupra acestuia acționează aceleași forțe ca în cicloalenele (112), din care derivă teoretic și olefinele biciclice la cap de punte (114). De altfel, hidrocarbura (113), ($n = 2$), poate fi considerată ca derivînd de la bibiclo [3, 1, 1] hept-1-enă (114, $n = 2$), prin eliminarea uneia dintre punțile de un atom de carbon și, ca atare, aceste două olefine trebuie să aibă tensiuni de ciclu aproximativ egale. Rezultă că metilenciclopropanii (113) pot da informații asupra domeniului de valabilitate a regulii lui Bredt:

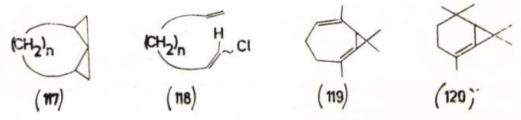


(112) (113) (114) (115) (116)

Compușii (113) cu $n \geqslant 6$ sînt stabili și se obțin prin adiția de carbenă la cicloalenele (112) [85]. Omologii inferiori iau naștere la dehidrobromurarea bromociclopropanului (115) cu baze tari [86], dar singurul compus izolabil este biciclo [6, 1, 0] non-1-ena (113, $n = 5$). Acesta este analog cu didehidroderi-

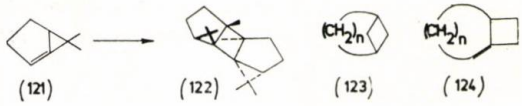
vatul (116), obținut prin dehidroclorurarea 9,9-dicloro-biciclo-[6, 1, 0] nonanului [87]. Compușii (113) (n = = 5) și (116) sînt stabili, așa cum este de așteptat dacă se compară cu (114) (S = 8). Compușii (113) cu n = 5 nu se pot izola în mediu bazic, deoarece se izomerizează în hidrocarburile corespunzătoare cu legătura dublă 2—3, mai stabile. Rezultatele obținute nu permit să se tragă concluzii asupra stabilității termodinamice a compușilor (113) cu $n \leqslant 5$, datorită condițiilor de obținere ce favorizează izomerizarea.

Metilenciclopropanii (113) pot fi considerați formal ca făcînd trecerea între cicloalenele (112) și triciclo [x, 1, 0, 0, 1,3] alchene (117). Primele sînt stabile începînd cu ciclul de nouă atomi de carbon, iar ultimele de la cicluri de cinci atomi în sus (117, n = 2). Ca urmare, compușii (113) cu n = 4 trebuie să fie izolabili. Sinteza hidrocarburilor (119) și (120) plecînd de la cicloolefinele substituite corespunzătoare (118) a demonstrat valabilitatea acestei ipoteze. Pentru n = 4 se formează hidrocarbura (119) stabilă [7], pentru n = 3 se obține olefina (120), care se descompune la temperatura camerei în 70 s [88], dar este identificabilă, iar omologul inferior cu n = 2 nu se mai poate identifica direct [89]. Formarea sa se pune în evidență prin formarea hidrocarburilor dimere $C_{18}H_{28}$ din care, la —50°C, se izolează, în primul rînd, sistemul pentaciclic (121), a cărui structură s-a dovedit roentgenografic [7]:



(117) (118) (119) (120)

Cele menționate permit să se tragă concluzia că pentru seria omologă a biciclo [x, 1, 1] alchenelor-1 pot exista hidrocarburile (123) cu n = 6 și 5, avînd o viață moderată, respectiv scurtă. Omologii superiori (123, S = 6) pot fi stabili la temperatura camerei:



(121) (122) (123) (124)

Sistemele biciclice [n, 2, 0] (124) sînt considerate de asemenea de către K ö b r i c h [7] ca fiind compuși Bredt, pentru un n suficient de mic, deși sînt mai flexibile decît metilenciclopropanii. Pînă acum s-au izolat compuși cu structura (124) pentru n = 3 [90] și n = 2 [91].

Dovezile aduse susțin postulatul lui W i s e m a n [56] că tensiunea din olefinele biciclice la cap de punte este determinată de dimensiunea ciclului cel mai mare care conține legătura dublă. Aceste rezultate servesc totodată la negarea notației lui Fawcett [4], care consideră că tensiunea din alchenele la cap de punte este legată direct cu dimensiunea totală a sistemului biciclic.

Criteriul lui Wiseman nu dă, însă, relația energetică dintre izomerii de tip (88) (R = 2H, R_1 = H) și (89). Lucrarea lui W i s e m a n și colab. [67] arată că olefinele biciclice la cap de punte de tipul (88) sînt mai puțin tensionate.

Bibliografie

1. B r e d t, J., T h o u e t, H. și S c h m i t z, J., Liebigs Ann. Chem. **437**, 1924, p. 1.
2. A l l e n, C. F. H., R e y n o l d s, G. A., W e b s t e r, S. K. și W i l l i a m s, J. L. R., J. Org. Chem., **27**, 1962, p. 1 447.
3. B a r t l e t, R. D. și W o o d s, C. F. , J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1940, p. 2 933.
4. F a w c e t t, F. S., Chem. Rev., 47, 1950, p. 219.
5. A p p l e q u i s t, D. E. și R o b e r t s, J. D., Chem. Rev., **54**, 1954, p. 1 065.
6. S c h ö l l k o p f, U., Angew. Chem., **72**, 1960, p. 147.
7. v o n K ö b r i c h, G., Angew. Chem., **85**, 1973, p. 494.
8. F o r t, R. C., Jr. și v o n R. S c h l e y e r, P., în „Advances in Alicyclic Chemistry", ed. Hart, H. și Karabastos, G. J., Academic Press Inc., New York, 1966, p. 283.
9. E l i e l, E. L., „Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw-Hill Book Comp., New York, 1963, p. 294.
10. M c Q u i l l i n, F. J., „Alicyclic Chemistry", Cambridge University press, 1972, p. 133.
11. B r e d t, J., H o u b e n, J. și L e v y, P., Ber., **35**, 1902, p. 1 286.
12. R a b e, P., Liebigs Ann. Chem., **360**, 1908, p. 265.
13. P r e l o g, V., R u z i c k a, L., B a r m a n, P. și F r e n k i e l, L. Helv. Chim. Acta, **31**, 1948, p. 92.
14. P r e l o g, V., B a r m a n, P. și Z i m m e r m a n, M., Helv. Chim, Acta, **32**, 1949, p. 1 284.
15. P r e l o g, V., J. Chem. Soc., 1950, 420.
16. P r e l o g, V. și W i e s n e r, K., Helv. Chim. Acta, **30**, 1947, p. 1 465.
17. P r e l o g, V., B a r m a n, P. și Z i m m e r m a n, M., Helv. Chim, Acta, **33**, 1950, p. 356.
18. P a r h a m, W. E. și D o o l e y, J. F., J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 1 476.
19. W e s t m a n, T. L. și S t e v e n s, R. D., Chem. Comm., 1965. p. 459.
20. R a b e, P. și A p p u h n, K., Ber. dtsch. Chem. Ges., **72 B**, 1943, p. 982.
21. J o h n s o n, W. S., K o r s t, J., J., C h e m e n t, R. A. și D u t t a, J. J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 614.
22. Z w a h l e n, K. D., H o r t o n, W. J. și F u j i m o t o, G. I., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 3 131.
23. L e c a, M., Teză de doctorat, Univ. București Facultatea de Chimie, 1973.
24. B ă r b u l e s c u, N. și L e c a, M. Rev. Roumaine Chim, în curs de publicare.
25. B ă r b u l e s c u, N. și L e c a, M., Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 1 381.
26. A l l e n, C. F. H. și S a l l a n s, H. R., Canad. J. Res., **9**, 1933, p. 574.
27. S t o b b e, H. și R o s e n b u r g, A., J. Prakt. Chem., **86**, 1912, p. 226.
28. C o p e, A. C., F a w c e t t, F. S. și M u n n, G., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 3 399.
29. H e l l m a n, H. L., J e r u s s i, R. A. și L a n c a s t e r, J., J. Org. Chem., **32**, 1967, p. 2 148.
30. A b d u s a m a t o v, A., U b a e v, K. și I u n o s o v, S. I., Khim. Prirodnik Soedin., 1968. p. 136.
31. S c h a e f e r, J. P. și L a r k, J. C., J. Org. Chem., **30**, 1965, p. 1 337.
32. N i c k o n, A., L a m b e r t, J. L., O l i v e r, S. J. și O l i v e r, J. E., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 2 787.
33. C o p e, A. C., N e a l y, D. L., S c h e i n e r, P. și W o o d, G., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 3 130.
34. M a r v e l l, E. N., G l e i c h e r, G. J., S t u r m e r, D. și S a l i s b u r y, K., J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 3 393.
35. W e s t h e i m e r, F. H. și J o n e s, W. A., J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1941, p. 3 283.
36. B i g l e y, D. B. și T h u r m a n, J. C., Tetrahedron Letters, 1967, p. 2 377.
37. W i s e m a n, J. R. și P l e t c h e r, W. A., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 1970, p. 956.
38. B e c k m a n, S. și L i n g, O. S., Chem. Ber., **94**, 1961, p. 1 899.
39. A s c h a n, O., Liebigs Ann. Chem., **410**, 1915, p. 243.
40. G u h a, P. G., Ber. dtsch. Chem. Ges., **72 B**, 1939, p. 1 359.
41. B u c h a n a n, G. L., K e a n, N. B. și T a y l o r, R., J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1972**, p. 201.
42. C o p e, A. C. și S y n e r h o l m, M. E., J. Amer. Chem., Soc., **72**, 1950, p. 5 228.
43. B o t t g e r, O., Ber. dtsch. Chem. Ges., **70 B**, 1937, p. 314.
44. W o o d, G. și W o o, E. P. , Canad. J. Chem., **46**, 1968, p. 3 713.
45. F e r r i s, J. P. și M i l l e r, N. C., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 3 522.
46. S a n d s, R. D., J. Org. Chem., **29**, 1964. p. 2 488.
47. F e r r i s, J. P. și M i l l e r, N. C., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963 p. 1 325.
48. M e e r v e i n, H., K i e l, F., K l o s g e n, G. și S c h o c h, E., J. prakt. Chem., **104**, 1922, p. 163 și 166.
49. W a r n h o f f, E. W., W o n g, C. M. și T a i, W. T., J. Org. Chem., **32**, 1967, p. 2 664.
50. G l e i c h e r, G. J. și v o n R. S c h l e y e r, P., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1967, p. 582.
51. v o n R. S c h l e y e r, P., I s e l e, P. R. și B i n g h a m, R. C., J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 1 239.
52. D a u b e n, W. G. și P o u l t e r, C. D., J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 1 237.
53. D u f f n e r, R. C. și K u r z e r, F., Chem. Ind., 1967, p. 1 647.
54. Q u i n n, C. B. și W i s e m a n, J. R., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 1973, p. 1 342.
55. G r a s s m e n, P. G., C r y b e r g, R. L. și S h u d o, K., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 7 600.
56. W i s e m a n, J. R., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1967, p. 5 966.
57. Z i e g l e r, K. și W i l m s, H., Liebigs Ann. Chem., **567**, 1950, p. 1.
58. C o r e y, E. J., C a r e y, F. A. și W i n t e r, R. A. E., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 934.
59. E a t o n, P. E. și L i n, K., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964. p. 2087.
60. C o r e y, E. J., T a d a, M., L a M a h i e u, R. și L i b i t, L., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 2041.

Continuare în pag. 206

ARIANA MORARU
IANCU HORESCU
SEVER ŞERBAN

Catalizatori de molibdaţi de bismut modificaţi pentru amoxidarea propenei

C.D. 66.097.37:542.943:547.313.3

A physical and chemical study of some catalysts based on bismuth molybdate, modified with magnesium and zinc is presented. The behaviour of the different prepared, molybdates has been studied by means of an experimental installation with impulse microreactor.

Amoxidarea propenei la acrilonitril [1] continuă să preocupe pe producătorii de monomeri vinilici, datorită avantajelor economice şi resurselor procesului pe linia îmbunătăţirii randamentelor şi a perfecţionării sistemului catalitic utilizat.

Între propenă, amoniac şi oxigen, în condiţiile de sinteză, sînt posibile mai multe reacţii, dintre care cele mai importante vor fi formulate în continuare [2]. Reacţia principală este aceea de amoxidare a propenei, cu formare de acrilonitril:

$$CH_2 = CH - CH_3 + NH_3 + 1{,}5O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CN + 3H_2O \quad (1)$$
$$\Delta H^0_{298} = -123{,}2 \text{ kcal/mol.}$$

Alte două reacţii de amoxidare duc la formarea acidului cianhidric şi a acetonitrilului:

$$CH_2 = CH - CH_3 + 3NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 3HCN + 6H_2O \quad (2)$$
$$\Delta H^0_{298} = 222 \text{ kcal/mol}$$

$$2CH_2 = CH - CH_3 + 3NH_3 + 3O_2 \rightarrow 3CH_3CN + 6H_2O \quad (3)$$
$$\Delta H^0_{298} = -260{,}5 \text{ kcal/mol}$$

Propena şi amoniacul, în prezenţa oxigenului, dau o serie de produse de oxidare:

$$CH_2 = CH - CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CHO + H_2O \quad (4)$$

$$CH_2 = CH - CH_3 + 3O_2 \rightarrow 3CO + 3H_2O \quad (5)$$
$$\Delta H^0_{298} = -257{,}5 \text{ kcal/mol}$$

$$CH_2 = CH - CH_3 + 4{,}5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O \quad (6)$$
$$\Delta H^0_{298} = -460{,}4 \text{ kcal/mol}$$

$$2NH_3 + 1{,}5O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O \quad (7)$$
$$\Delta H^0_{298} = -151{,}35 \text{ kcal/mol}$$

Pentru orientare asupra posibilităţilor de desfăşurare a acestor reacţii, s-a efectuat un calcul termodinamic, folosindu-se mărimile termodinamice indicate în [3] şi [4]. Variaţia energiei libere cu temperatura pentru reacţiile (1) — (7), este reprezentată în figura 1.

Din grafic rezultă că energia liberă a reacţiilor (1), (3), (4), (6) şi (7) practic nu variază cu creşterea temperaturii, în timp ce energia liberă a reacţiilor (2) şi (5) scade cu creşterea temperaturii.

Valorile constantelor de echilibru pentru reacţiile (1) — (7) calculate cu ajutorul relaţiei $\ln K_p = -\Delta G^0_T/RT$, în intervalul de temperatură 298—1000°K, sînt date în tabela 1.

Din tabela 1 rezultă că atît constantele de echilibru ale reacţiei de amoxidare a propenei, cît şi cele ale reacţiilor secundare, scad cu creşterea temperaturii, însă, chiar la temperaturi ridicate, reacţiile nu sînt limitate termodinamic.

Pentru reacţia de amoxidare a propenei s-au indicat numeroşi catalizatori, de bază fiind acela din sistemul Bi—Mo—O. În această lucrare s-a propus modificarea acestui sistem prin introducerea zincului şi a magneziului.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Prepararea catalizatorilor

Catalizatorii din sistemele Bi—Mo—O (I), Bi—Mg—Mo—O (II) şi Bi—Zn—Mo—O (III) au fost

Tabela 1

Temperatură, °K	log Kp						
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
298	94,140	179,750	198,400		203,400	338,6	114,550
300	93,540	178,650	197,100	56,77	202,100	336,330	113,800
400	71,140	137,700	149,640	24,27	155,240	252,500	80,222
500	57,745	113,250	121,6	33,82	127,230	202,230	69,710
600	48,843	96,980	102,350	28,18	108,550	168,360	58,700
700	42,490	85,850	88,850		95,205	144,810	50,840
800	37,730	76,945	78,710		85,180	126,830	44,840
900	34,005	69,895	71,100		77,370	112,900	40,360
1000	31,033	64,470	64,490		71,113	101,710	35,840

preparați la $pH = 1$ din substanțe de calitate p.a. Azotatul de bismut s-a dizolvat în acid azotic 1:1, iar azotații de magneziu, de zinc și acidul fosfomolibdenic s-au dizolvat în apă distilată. La soluția de sol de SiO_2 aproximativ 20% s-a adăugat, sub agitare, la început acidul fosfomolibdenic, apoi cantitatea corespunzătoare de sare de zinc sau de magneziu, și la sfîrșit soluția acidă de azotat de bismut. Soluția limpede obținută s-a concentrat sub agitare la cald, s-a uscat pe baie de apă, iar produsul s-a mojarat.

Calcinarea catalizatorilor s-a realizat într-un cuptor, cu o viteză de încălzire de 100°C/h, pînă la temperatura de 550°C, la care s-au menținut timp de 6 ore.

După răcire, catalizatorii au fost sitați, alegînd pentru sinteză granule cu mărimea 0,2—0,315 mm.

2. Studiul fizico-chimic al catalizatorilor

Catalizatorii preparați au fost caracterizați din punct de vedere fizico-chimic prin următoarele metode: analiză termogravimetrică, determinarea suprafețelor specifice, porozitate, conductibilitate electrică, spectroscopie în I.R. și cu raze X și microscopie electronică.

Analiza termogravimetrică s-a efectuat cu un derivatograf „TYP OD 102" Paulik-Paulik-Erdey, cu

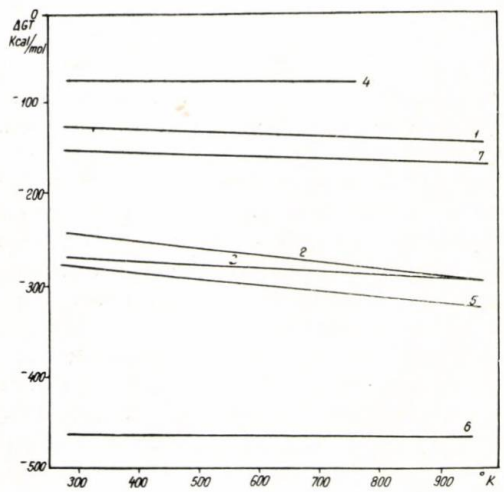


Fig. 1. Variația energiei libere cu temperatura pentru reacțiile (1) — (7)

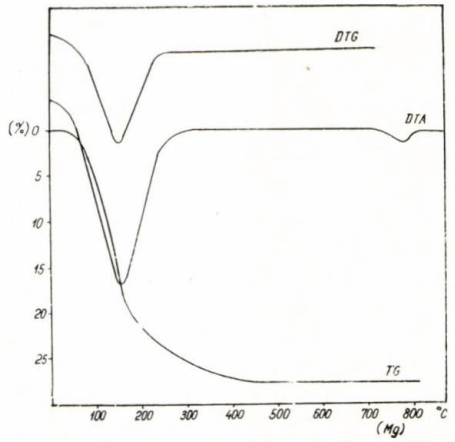


Fig. 2. Curbele TG, DTG și ATD ale catalizatorului I.

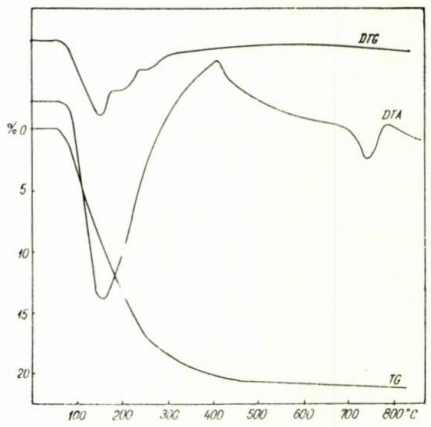


Fig. 3. Curbele TG, DTG și ATD ale catalizatorului II.

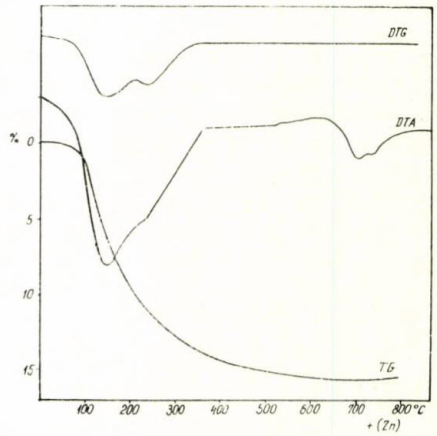


Fig. 4. Curbele TG, DTG și ATD ale catalizatorului III.

înregistrarea simultană a curbelor TG, ATD, DTG și T. Catalizatorii necalcinați și uscați în prealabil timp de 2 ore în etuvă, la 100°C, au fost supuși analizei termice cu o viteză de încălzire de 10°C/min. Rezultatele analizei sînt reprezentate în figurile 2, 3 și 4. Toți catalizatorii încep să piardă în greutate la 60°C, iar descompunerea este terminată la 450°C (I), 420°C (II) și 480°C (III), temperaturi după care rămîn la greutate constantă pînă la 900°C. Transformarea catalizatorilor necalcinați în oxizi este marcată pe curba ATD de un vîrf endotermic pronunțat. Un al doilea vîrf endotermic, mult mai puțin pronunțat, prezent în intervalul de temperatură 700—780°C, marchează o modificare de fază în structura cristalină a catalizatorilor. Pierderile în greutate în timpul descompunerilor termice sînt de 20,8% (I), 27,4% (II) și 15,5% (III).

Din analiza termogravimetrică rezultă domeniul de stabilitate relativă a catalizatorilor, transformările de fază orientînd asupra alegerii domeniului de tratament termic.

Suprafețele specifice ale catalizatorilor s-au determinat cu un aparat „Sorptomat Perkin Elmer", tip 212 D, prin adsorbție de azot la temperatura azotului lichid, iar calculul suprafețelor specifice s-a făcut prin metoda B.E.T. [5].

Tabela 2

CARACTERISTICILE TEXTURALE ALE CATALIZATORILOR

Nr. crt.	Catalizatorul	S_{sp}, m²/g	Determinări porozimetrice							
			V_{TP}, cm³/g	$\overline{R}_P$, Å	distribuția volumului porilor în funcție de rază, %					
					37,5—50 Å	50—75 Å	75—100 Å	100—1000 Å	1000—10000 Å	10 000—75 000 Å
1	I	36,09	0,762	60—61	0	43	1	10	36	10
2	II	31,85	0,607	64	1	12	30	39	11	7
3	III	34,74	0,828	66	0	36	23	13	20	8

Tabela 3

MAXIME DE ABSORBȚIE ÎN I.R. (cm^{-1})

Catalizatorul	δ(CO)	$\delta(NO_3^-)$	$\nu(MoO_4^{2-})$	ν(PO)	ν(SiO)	$\nu(NO_3^-)$	$\delta(H_2O)$	ν(OH—)
I calculat	475 m	810 s	915 s	—	1110 i	—	1650 s	3450 s, asc.
I necalculat	475 m	800 m	880 s	960 m	1110 i	1390 i asc.	1650 s	3450 s, asc.
II calculat	475 m	820 s	900 s	980 s	1110 i	—	1650 s	3500 s, asc.
II necalculat	475 m	800 m	880 s	960 m	1110 i	1390 i, asc.	1650 s	3500 m, asc.
III calculat	475 m	810 s	895 s	960 s	1110 i	—	1650 s	3500 s, asc.
III necalculat	475 m	800 m	880 s	970 m	1110 i	1390 i, asc.	1650 s	3500 m, asc.

Notații : i = intens, m = mediu, s = slab, asc. = ascuțit, ν = vibrație de întindere, δ = vibrație de deformare.

Porozitatea catalizatorilor s-a determinat cu un porozimetru cu presiune de mercur „Carlo Erba", model 70. Domeniul de lucru al aparatului: 37,5—75 000 Å. Rezultatele obținute sînt indicate în tabela 2.

Deși catalizatorii s-au preparat în aceleași condiții și conțin cu toții ca suport SiO_2, care ar fi trebuit să determine predominant structura lor poroasă, se observă diferențe importante între cei trei catalizatori studiați. Catalizatorul I are o structură bidispersă accentuată, ca și catalizatorul III, însă mai puțin pronunțată, în timp ce catalizatorul II are o structură poroasă monodispersă neunitară. Magneziul introdus în catalizatorul de bază duce la o modificare importantă a structurii poroase față de zinc, fapt observat și la prepararea unor catalizatori cu cantități diferite de magneziu, care vor alcătui obiectul altei note.

Pentru a se vedea cum se modifică structura electronică a catalizatorului de bază (I) prin adaos de zinc (III), respectiv cum influențează zincul activitatea catalitică, s-a determinat conductibilitatea electrică, σ, a catalizatorilor I și III prin metoda voltampermetrică. Măsurătorile au fost făcute în intervalul de temperatură 500—380°C, în vederea determinării energiilor de activare, ΔE, a purtătorilor de sarcină din relația $\sigma = \sigma_0$ exp. (—ΔE/2KT). În figura 5, s-a reprezentat log σ în funcție de 1/T; din pantele dreptelor s-au determinat energiile de activare a purtătorilor de sarcină: $\Delta E_I = 0{,}81$ eV și $\Delta E_{III} = 1{,}25$ eV.

Făcînd o comparație între activitatea catalitică și energiile de activare a celor doi catalizatori, se constată că activitatea catalitică scade cu creșterea energiei de activare, respectiv cu micșorarea nivelului Fermi și a conductibilității electrice.

Diminuarea activității catalitice, în urma modificării catalizatorului I cu zinc, se datorește, probabil, micșorării vitezei de chemosorbție a oxigenului pe acest catalizator, față de catalizatorul inițial [6].

Spectrele în infraroșu ale catalizatorilor studiați au fost executate cu spectrofotometrul UR 10 Carl Zeiss Jena cu dublu fascicul, în tehnica bromurii de potasiu.

În tabela 3 sînt indicate maximele de absorbție a catalizatorilor, atît înainte, cît și după calcinare.

Se observă că modificarea catalizatorului de bază cu magneziu, respectiv cu zinc, nu aduce schimbări esențiale ale spectrelor în I.R., nici în cazul catalizatorilor calcinați, nici în cazul celor necalcinați.

În urma calcinării, banda intensă de la 1 390 cm^{-1}, atribuită vibrației de întindere a ionului NO_3^- [7], dispare, în timp ce banda de la 800 cm^{-1}, corespunzătoare vibrației de deformare a NO_3^-, se atenuează mult, deplasîndu-se totodată spre lungimi de undă mai mari. Banda de la 960 cm^{-1}, atribuită vibrației

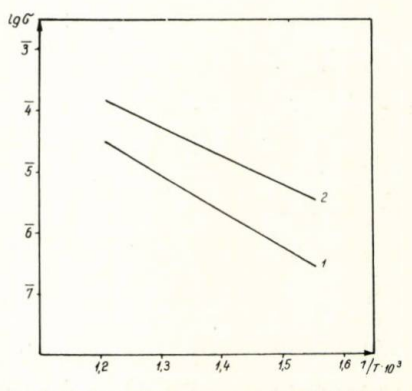


Fig. 5. Variația logaritmului conductibilității electrice în funcție de inversul temperaturii:
1 — catalizatorul III. *2* — catalizatorul I.

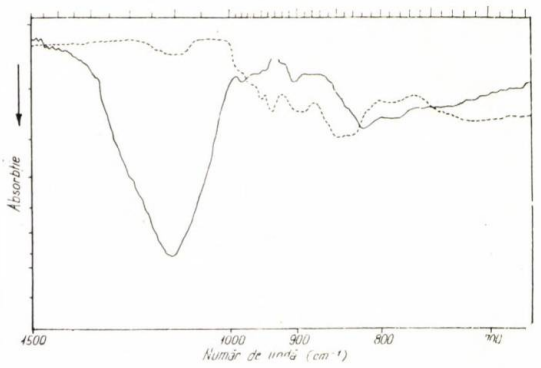


Fig. 6. Spectrele în I.R. ale catalizatorului II: ——— suportat pe sol de SiO_2; — — — — nesuportat.

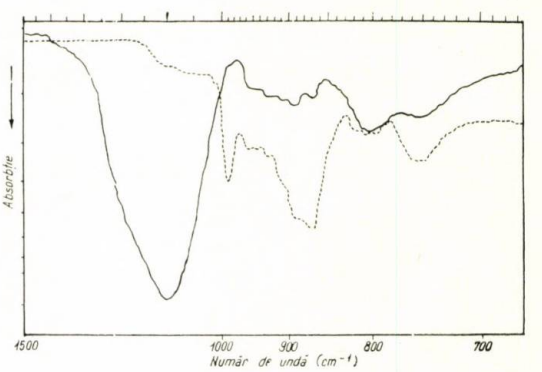


Fig. 7. Spectrele în I.R. ale catalizatorului III: ——— suportat pe sol de SiO_2; — — — — nesuportat.

de întindere a P — O, de asemenea, scade mult în intensitate în urma calcinării, iar banda de vibrație a ionului MoO_4^{2-} se deplasează spre lungimi de undă mai mari [7].

În figurile 6 și 7 sînt reprezentate spectrele în I.R. ale catalizatorilor II și III calcinați, în comparație cu spectrele acelorași catalizatori nesuportați pe sol de bioxid de siliciu.

Spectrele catalizatorilor nesuportați se deosebesc mult între ele; în spectrul catalizatorului II, modificat cu magneziu, se pot identifica trei benzi la 900, 935 și 950 cm^{-1}, caracteristice fazei în care raportul Bi/Mo = 2/3 [8].

Structura cristalină a catalizatorilor I, II și III a fost cercetată prin metoda Debye — Scherer, utilizînd un difractometru TUR-M-61.

Tabela 4

DISTANȚELE ÎNTRE PLANELE RETICULARE (*d*) ȘI INTENSITĂȚILE RELATIVE ALE LINIILOR DIN SPECTRELE DE RAZE X ALE CATALIZATORILOR

Nr. crt.	Catalizatorul I		Catalizatorul II		Catalizatorul III	
	d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
1					5,617	80
2	3,877	80	—			
3	3,476	75				
4			3,203	90	3,204	90
5	3,117	100				
6			3,075	100	3,81	100
7			2,955	60	3,054	50
8	2,873	50	2,852	60	2,858	50
9					2,774	10
10	2,750	50	2,675	50	2,673	40
11	2,608	60	2,593	70	2,600	50
12	2,483	45				
13	2,286	20	2,282	20	2,274	20
14	2,102	10				
15					1,966	60
16	1,938	80	1,927	80	1,928	80
17	1,851	60	1,842	60	1,847	60
18	1,718	60	1,693	70	1,706	60
19	1,642	10				
20	1,596	50	1,589	70	1,592	70
21	1,560	50	1,553	60	1,558	60
22	1,445	10	1,441	10	1,443	10
23	1,316	20	1,313	20	1,314	20
24	1,262	60	1,258	70	1,261	60
25	1,217	20	1,213	40	1,214	20
26	1,196	10	1,195	40	1,195	20
27	1,175	20	1,175	40	1,177	20
28					1,159	20
29	1,143	20	1,140	20	1,140	20
30	1,104	10	1,104	10		
31	1,089	20	1,088	40	1,089	20
32	1,046	10	1,047	20	1,043	10
33	1,015	20	1,015	50	1,016	20
34	0,972	10	0,976	10	0,975	10
35	0,950	10	0,951	20	0,950	10
36	0,913	30	0,912	40	0,912	20
37	0,893	40	0,893	40	0,891	10

Fig. 8. Micrografia catalizatorului I × 13072

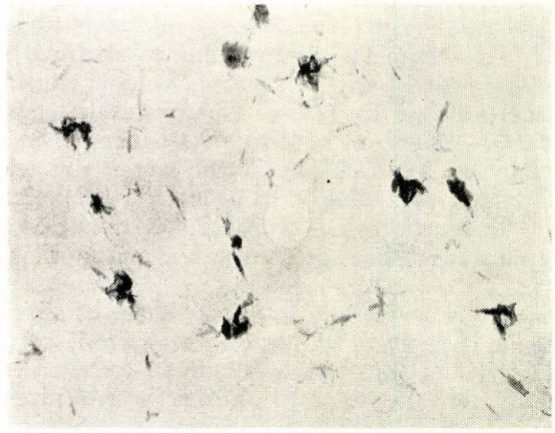


Fig. 9. Micrografia catalizatorului II × 26600

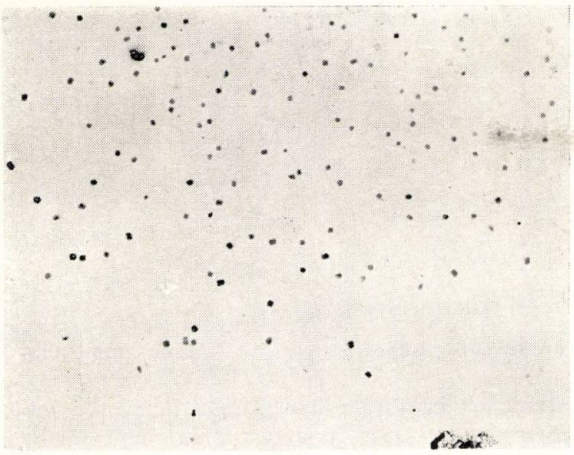


Fig. 10. Micrografia catalizatorului III ×13072

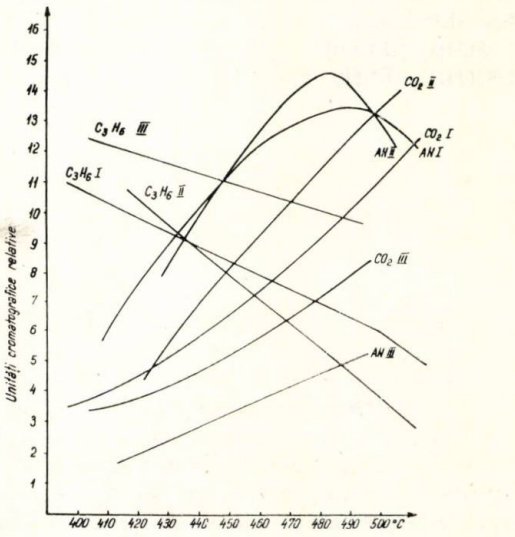


Fig. 11. Variația conversiei relative a propenei la acrilonitril (AN), a formării CO_2 și scăderea cantității de C_3H_6 în gazele de reacție în funcție de temperatură.

Așa cum rezultă din tabela 4, catalizatorii studiați au o structură foarte asemănătoare, ceea ce ne arată că modificarea cu magneziu și zinc a catalizatorului de bază nu determină schimbări importante în rețeaua sa cristalină.

Marea asemănare a spectrelor în I.R. și de raze X ale catalizatorilor investigați se datorează suportului de SiO_2, care determină predominant structura lor. În absența suportului, influența adaosurilor de magneziu, respectiv de zinc, poate fi pusă bine în evidență prin ambele metode.

Pentru determinarea dimensiunilor medii și a formei particulelor de catalizatori, s-au executat micrografii cu ajutorul microscopului electronic electrostatic Elmi D_2 Carl Zeiss Jena. S-a lucrat cu o mărire totală de 13 072 ori pentru catalizatorii I și III și de 26 600 ori pentru catalizatorul II. Micrografiile celor trei catalizatori sînt reprezentate în figurile 8, 9 și 10.

Catalizatorul I se prezintă sub formă de particule cu dimensiuni foarte fine, omogene și bine dispersate, cu un diametru mediu aritmetic de 382,49 Å. Catalizatorul II, modificat cu magneziu, apare sub formă de agregate rezultate prin aglomerarea particulelor individuale, cu dimensiuni cuprinse între 1090,22 și 2330,82 Å. Particulele individuale au diametrul de 112,18 Å. Catalizatorul III modificat cu zinc are particule ale căror diametre variază între 611,99 și 1376,98 Å.

Microstructura catalizatorului, așa cum reiese din figurile 8,9 și 10, este influențată sensibil de modificarea cu magneziu, respectiv cu zinc, a catalizatorului de bază.

3. Testarea catalizatorilor

Activitatea catalitică a catalizatorilor preparați de autori a fost testată într-o instalație cu reactor microcatalitic cu impuls, descrisă de Kokes, Tobin și Emmett [9].

Metoda constă în introducerea reactanților în reactorul microcatalitic intermitent, sub forma unor impulsuri de volum bine determinat. Între impulsuri, în întregul circuit principal, circulă un gaz inert, care îndeplinește rolul de eluent, atît pentru sistemul microcatalitic, cît și pentru sistemul analitic cromatografic.

Instalația utilizată, adaptată pentru procese de amoxidare, a fost descrisă într-o lucrare anterioară [10].

S-a determinat influența temperaturii de reacție asupra activității catalizatorilor în condițiile metodei cu impulsuri microcatalitice. Condițiile de testare au fost următoarele:

— Volum catalizator, 2 cm³.
— Volum impuls, 2,7 N cm³.
— Compoziția gazelor în impuls: C_3H_6: NH_3: aer = 1:1:10 în vol.
— Debit eluent 150—200 cm³/min.

Din figura 11, în care s-au reprezentat variația conversiei relative a propenei la acrilonitril, formarea bioxidului de carbon, precum și scăderea cantității de propenă în gazele rezultate după reacție, în funcție de temperatură, reiese cu claritate următoarea succesiune a valorilor conversiei maxime: Bi—Mg—Mo—O (II) > Bi—Mo—O (I) > Bi—Zn—Mo—O (III).

Prin urmare, modificarea catalizatorului de bază cu magneziu îi îmbunătățește activitatea catalitică în domeniul de temperatură 450 și 495°C, în timp ce modificarea cu zinc duce la o micșorare accentuată a activității catalitice pe întregul domeniu de temperaturi investigat.

Bibliografie

1. Plate, A. F. și Volpin, M. E., Dokladî A. N. SSSR, **89**, 1953, p. 491.
2. Șerban, S. și Goidea, D., Rev. Chim., **16**, 1965, p. 537.
3. Stull, D. R., Westrum, E. E. și Sinke, G. E., Himiceskaia termodinamika organiceskih soedinenii, Izd. Mir., 1971, p. 239, 242, 252, 348, 537.
4. Van Krevelen, D. W. și Chermin, H. A. G., Chem. Eng. Sci., **1**, 1951, p. 66.
5. Brunauer, S., Emmett, P. H. și Teller, E., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1938, p. 309.
6. Pluta, J., Z. Anorg. Allg. Chem., **356**, nr. 1—2, 1967, p. 105.
7. Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons Inc., 1963, p. 101, 107.
8. Trifiro, F., Hoser, H. și Scarle, R. D., J. Catalyzis, **25**, 1972, p. 12.
9. Kokes, R. J., Tobin, H. și Emmett, R. H., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1955, p. 309.
10. Șerban, S., Popescu, P., Rev. Chim. **24**, 1973, nr. 9, p. 677.

CONSTANȚA PÂRLOG
ANA ALISTAR
DUMITRU NEGOIU
DUMITRU SĂNDULESCU

Combinații coordinative cu azot molecular. II*

În prima parte a articolului s-a subliniat importanța deosebită teoretică și tehnologică a combinațiilor cu azot molecular și s-au prezentat metodele de sinteză și proprietățile lor. În continuare se prezintă într-o formă redusă datele principale de structură și calculele teoretice care permit înțelegerea stabilității acestor combinații, deci, posibilitatea de formare a legăturii metal — N_2.

1. Structura cristalină a dinitrogen-combinațiilor

Numărul studiilor difractometrice este mic, deoarece determinările sînt dificile, din cauza necesității de obținere a unor cristale de mărimi potrivite.

Legătura metal — azot corespunde practic coliniarității M — N — N, spre deosebire de cazul diazoderivaților. Nu au fost izolate combinații de formă

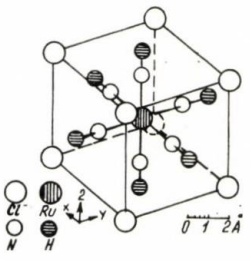


Fig. 1. Structura cristalină $[Ru[N_2]\ (NH_3)_5]\ Cl_2$.

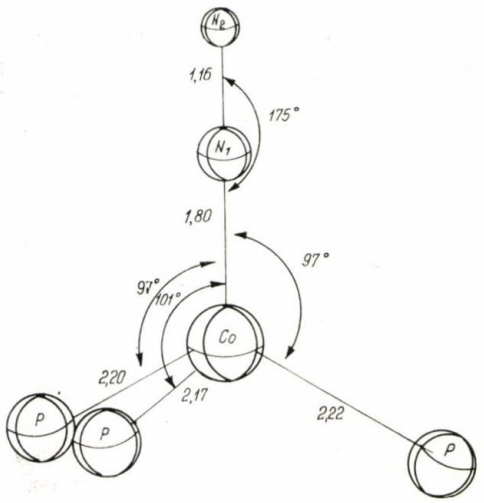


Fig. 2. Structura $HCo^{I}\ (N_2)\ [P\ (C_6H_5)_3]_3$.

unghiulară metal — $\overset{|||}{N}$, dar trebuie menționat că o asemenea legătură a fost propusă în cazul combinației intermediare care poate apărea în transformarea intramoleculară a $[Ru(NH_3)_5(^{15}N^{14}N)]^{2+}$ (obținut prin reducerea $[Ru(NH_3)_5\ ^{15}N^{14}NO]^{2+}$ prin metoda *b* 1) într-un amestec cu $[Ru(NH_3)_5\ ^{15}N^{14}N]^{2+}$ și $[Ru(NH_3)_5(^{14}N^{15}N)]^{2+}$.

În ultimul timp au fost determinate structurile cristaline ale dinitrogen-combinațiilor de osmiu de tipul $[Os(NH_3)_5(N_2)]X_2$ (X = Cl, Br), stabilindu-se grupurile spațiale pentru X = Cl: $P_{4_2/nnm}$ și pentru X = Br: $P_{4_2/nmc}$ în sistemul tetragonal cu parametrii $a = b =$ = 17,50 Å, c = 16,73 Å, respectiv, $a = b$ = 20,74 Å, c = 18,63 Å [1].

Cristalul de $[Ru(NH_3)_5(N_2)]Cl_2$ are o structură octaedrică dezordonată, moleculele de azot putînd ocupa oricare din cele șase poziții de coordinare posibile în jurul atomului generator, ceea ce conduce la șase atomi de azot, unul din molecula de azot și ceilalți cinci din moleculele de amoniac, conform figurii 1 [23].

În cazul structurii combinației cu nichel, din tabela 1 s-a observat închiderea moleculei de azot în inelul ciclohexanului.

Structura cristalină a combinației $CoH(N_2)[P(C_6H_5)_3]_3$ corespunde unei bipiramide triunghiulare cu ionul hidrură în poziția *trans*, în raport cu molecula de azot și cu cele trei molecule de fosfină în poziție ecuatorială (fig. 2) [4, 5, 6].

Studiile complete asupra combinației cu cobalt cristalizată fără eter etilic (din eter *n*-butilic) au arătat existența a două tipuri de complecși conform tabelei 1. Sistemul de cristalizare corespunde la monoclinic cu grupul spațial $P2_{1/c}$, cu dimensiunile celulei elementare: a = 37,159 Å: b = 11,355 Å: c = 21,779 Å; $\beta = 101{,}3^0$: V = 904 Å^3.

Se observă că, în general, distanța N — N în ligandul combinației coordinative este mai mare decît în molecula liberă de azot (o mică creștere care corespunde slăbirii legăturii) și practic legătura metal — N — N este coliniară în comparație cu azoderivații (tabela 1).

Liniaritatea legăturii metal — N — N este în concordanță cu studiul frecvenței benzii de vibrație de întindere a ligandului N_2 și cu intensitatea acestei

* Nota I, Rev. chim. **25**, nr. 12, 1974, p. 961

Tabela 1

DATE DE STRUCTURĂ MOLECULARĂ A DINITROGEN-COMBINAȚIILOR

Combinația	Distanța (Å)	Unghiuri de valență (o) (M — N—N)
Dinitrogen	$N \overset{1,097}{—} N$	
Dinitrogenoxid	$O \overset{1,187}{—} N \overset{1,129}{—} N$	
Acid azothidric	$H — N \overset{1,240}{—} N \overset{1,134}{—} N$	
Diazometan	$H_2C \overset{1,32}{—} N \overset{1,12}{—} N$	
Azometan	$C \overset{1,47}{—} N \overset{1,24}{—} N \overset{1,47}{—} C$	110
$[Ru(NH_3)_5 (N_2)] Cl_2$	$Ru \overset{2,10}{—} N \overset{1,12}{—} N$	180
$[(NH_3)_5 Ru(N_2) Ru(NH_3)_5] (BF_4)_4 \cdot 2H_2O$	$Ru \overset{1,928}{—} N \overset{1,124}{—} N$	178,3
$[Ru (N_3) (N_2) (en)_2] (PF_6)$*	$Ru \overset{1,894}{—} N \overset{1,106}{—} N$	179,3
$ReCl(N_2) [P(CH_3)_2\theta)_4$**	$Re \overset{1,966}{—} N \overset{1,055}{—} N$	177
$CoH(N_2) (P\theta_3)_3 Et_2O$	$Co \overset{1,80}{—} N \overset{1,16}{—} N$	175
$CoH(N_2) P\theta_3$	$Co \overset{1,784}{\underset{1,892}{—}} N \overset{1,101}{\underset{1,123}{—}} N$	178
$(C_6H_{11})_3 P_2Ni(N_2) Ni(C_6H_{11})_3P_2$	$Ni \overset{1,77}{\underset{1,79}{—}} N \overset{1,12}{—} N \overset{1,79}{—} Ni$	178,2
trans $Mo(N_2)_2$(1,2-bis-difenilfosfino-etan)$_2$	$Mo \overset{2,01}{—} N \overset{1,10}{—} N$	171,8

* en = etilendiamina; ** $\theta = C_6H_5$

benzi stabilite prin spectrul în I.R. analog cu cazul ligandului CO.

2. Spectre în I.R.

Spectrele în I.R. ale dinitrogen-combinațiilor au fost obținute după recristalizări în diferiți solvenți, în pastile de KBr, în suspensie în nujol sau în soluție. Toate prezintă o bandă netă intensă în domeniul 2000—2200 cm^{-1}, care este atribuită vibrației de întindere a N_2, deplasată de la 2330 cm^{-1}, corespunzătoare vibrației ligandului liber, activă în spectrul Raman [7].

Problema legăturii liniare sau transversale $\left(Me—N—N \text{ sau } Me—\overset{N}{\underset{N}{|||}}\right)$ a fost rezolvată prin datele în I.R. în modul următor: deoarece cele două structuri prezintă benzi diferite, s-a lucrat cu un complex cu azot parțial marcat cu $^{15}N_2$. În afară de benzile $^{14}N{\equiv}^{14}N$ și $^{15}N{\equiv}^{15}N$, apariția a două benzi $^{15}N{\equiv}^{14}N$ care corespund la $Me—^{14}N{=}^{15}N$ și la $M—^{15}N{=}^{14}N$ va confirma structura liniară. Nu s-au observat despicările relativ importante corespunzătoare structurii transversale, dar, pe de altă parte, și benzile care corespund structurilor liniare $M—^{14}N{=}^{15}N$ și $M—^{15}N{=}^{14}N$ sînt foarte apropiate, din cauza constantei de forță a legăturii metal — azot, foarte mică în comparație cu cea a legăturii N—N.

S h i l o v [8] a observat o ușoară despicare de 4 cm^{-1} în banda $^{15}N{\equiv}^{14}N$ în spectrul în I.R. $[Re(N_2)(NH_3)_5]^{2+}$, dar E i s c h e n s [9] nu indică nici o despicare în cazul chemosorbției N_2 pe nichel. În figura 3 se indică ca exemplu banda în I.R. a $CoH(N_2)(P\emptyset_3)_3$, preparat prin substituție cu azot, care conține 70,4% ^{15}N, din $CoH_3(P\emptyset_3)_3$.

Se observă cele trei benzi: $\nu_{^{15}N{\equiv}^{14}N}$, $\nu_{^{15}N{\equiv}^{15}N}$ și $\nu_{^{14}N{=}^{61}N}$. Nu s-a observat despicarea benzii $\nu_{^{14}N{\equiv}^{15}N}$, chiar cu un spectrometru de mare putere de separare de 0,5 cm^{-1}. Trebuie să se observe, deci, că inexistența despicării la $\nu_{^{14}N—^{15}N}$ nu este absolut necesară. Cele trei benzi de la 2092 cm^{-1} ($Co—^{14}N—^{14}N$), 2059

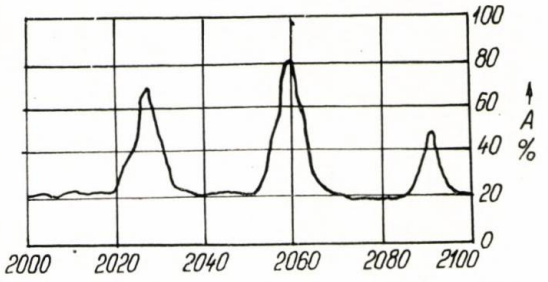


Fig. 3. Bandele de absorbție IR $\nu^{14}N_2$; $\nu^{15}N_2$; $\nu^{14}N-{}^{15}N$.

cm^{-1}(Co—$^{14}N=^{15}N$; Co—$^{15}N=^{14}N$ nerezolvat) și, respectiv, 2026 cm^{-1}(Co—$^{15}N=^{15}N$) demonstrează coliniaritatea legăturii metal — N_2, în conformitate cu datele difractometrice.

În cazul $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ s-au pus în evidență cele două benzi corespunzătoare $\nu_{Ru-^{15}N=^{14}N}$ și $\nu_{Ru-^{14}N=^{15}N}$ [10].

Se constată următoarele reguli:

a. ν_{N_2} în ionii coordinați cu amine descrește pe măsura descreșterii dimensiunii anionului. De exemplu, în $[Ru(NH_3)_5(N_2)]$ $(PF_6)_2$; ν_{N_2} = 2 167 cm^{-1}, iar în $Ru(NH_3)_5(N_2)Cl_2$ ν_{N_2} = 2 115 cm^{-1}, datorită atracției electrostatice asupra NH_3 coordinat și a efectului asupra sinergismului legăturii $\sigma - \pi$ metal —N_2. Acest efect electrostatic a fost observat și în cazul combinațiilor osmiului: pentru $[Os(NH_3)_5(N_2)]Cl_2$ s-a determinat ν_{N_2} = 2010 cm^{-1}, iar pentru $[Os(NH_3)_5(N_2)]Br_2$ ν_{N_2} = 2030 cm^{-1}, în comparație cu valorile mai mari pentru perclorat și tetrafluoroborat.

În mod analog se observă scăderea frecvenței benzii ν_{CO} în metalcarbonilii coordinați [11].

b. În cazul dimerilor de forma $[(NH_3)_5Ru(N_2)Ru(NH_3)_5]^{4+}$, banda N—N este slabă în I.R., dar intensă în spectrul Raman la 2 100 cm^{-1}, ceea ce arată o interacțiune redusă a celui de-al doilea atom metalic generator, probabil din cauza efectului contrar donor în orbitalul $1\pi_g^*$ al moleculei de azot. Dimerii cu metale diferite prezintă o bandă cu ν_{N_2} foarte redusă, dacă unul dintre metale (2) are orbitali de tipul d^2, d^1, d^0, datorită, probabil, unui tip diferit de legătură, prin efectul donor metal (1) [clasa b, Re(I) în orbitalul $1\pi_g^*$ al moleculei de azot care cedează din orbitalul $1\pi_u$ electroni metalului (2) din clasa a]. Amîndouă efectele conduc la o scădere importantă a ordinului de legătură a moleculei de azot și, deci, la o scădere mare a ν_{N_2} și, deci, probabil o activare intensă a azotului [12].

c. Scăderea frecvenței de vibrație ν_{N_2} este legată de caracterul de acceptor π al moleculei de azot în mod analog spectrului în I.R. al metalcarbonililor [13]: se observă astfel, în primul rînd, că introducerea liganzilor N_2 în combinațiile binare de tipul metal $(N_2)_n$ ($n = 1 \ldots 4$) are ca efect scăderea ν_{N_2} (de asemenea și scăderea constantei de forță). Efectul este mai important la nichel, decît în cazul paladiului, din cauza diferenței de energie a orbitalilor 5d (Pd) și 4p (Ni). Efectul este mai important la dinitrogen-combinații, în comparație cu metalcarbonilul respectiv.

Invers, se observă că odată cu creșterea caracterului de donor al ligandului din combinațiile cu liganzi micști, ν_{N_2} se deplasează spre frecvențe joase în mod analog cu cazul carbonililor metalelor de tranziție.

Se observă astfel în seria $Co(N_2)$ $(PR_3)_3$ o variație relativ mică ν_{N_2} = 2 100, 2 100, 2 098, 2 080 cm^{-1} la modificarea R = fenil, tolil, *p*-xilil, benzil, dar o variație relativ importantă la modificarea R = naftil ν_{N_2} = 1 980 cm^{-1}; efectul este analog în cazul combinațiilor dinitrogen cu nichel [14].

Pe de altă parte, trebuie să remarcăm faptul că modificarea ligandului de stabilizare a valenței reduse a metalului prin trecerea de la triarilfosfină la triarilarsină și triarilstibină are ca efect o deplasare către frecvențe mici a benzii azotului; de exemplu, în cazul dinitrogen-combinațiilor cobaltului, modificarea trifenilfosfinei cu trifenilarsina, respectiv, cu tri-*p*-xililstibina, are ca efect deplasarea poziției de la 2 100 la 2 980, respectiv, la 1 905 cm^{-1}. Această ordine de deplasare este în acord cu observația experimentală de modificare a ν_{CO} în cazul *trans*-carbonililor de Rh(I) cu liganzi diferiți și în cazul dinitrogen-combinațiilor de Os(II), dar în contradicție cu ordinea indicată în lucrarea lui Cotton și Wilkinson [13].

În mod analog, se observă deplasările în cazul fosfinelor și arsinelor mixte. În cazul liganzilor cu radicali alchilici se observă o deplasare către frecvențe mici, datorită creșterii efectului donor π al ligandului prin interacțiunea substituenților alchilici; această creștere a efectului donor π se poate reprezenta printr-o creștere a densității electronice pe atomul metalic, respectiv o intensificare a efectului donor al metalului către orbitalii de antilegătură ai azotului, deci o scădere a frecvenței de vibrație N≡N.

d. În cazul creșterii stării de oxidare a metalului de tranziție generator, banda azotului se va deplasa în domeniul frecvențelor mari, în mod analog combinațiilor carbonilice, datorită scăderii efectului donor al metalului către ligand și creșterii corespunzătoare a ordinului de legătură al moleculei de ligand și a frecvenței de vibrație de întindere.

e. În cazul unor dinitrogen-combinații cu metale din grupa a 8-a, s-a arătat că stabilitatea combinațiilor evaluate prin scăderea frecvenței ν_{N_2} corespunde ordinei perioadelor $4 < 6 < 5$.

3. Spectre electronice

Spectrele electronice ale dinitrogen-combinațiilor sînt, în general, puțin studiate, limitîndu-se la aminocombinațiile cu ruteniu și osmiu și, în ultimul timp, la spectrul de reflectanță al $Co(P\text{Ø}_3)_3(N_2)$ [15].

Banda intensă de la 263 nm în spectrul dimerului $[(NH_3)_5Ru(N_2)Ru(NH_3)_5]^{4+}$ și banda de la 221 nm în spectrul $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ pot fi atribuite transferului de sarcină de la orbitalii d_π ai metalului la orbitalii de antilegătură ai azotului. Orbitalii d_π ai metalului au energie mai mare în molecula dimerului decît în molecula monomerului, datorită unei creșteri relativ mai mici a sarcinii nucleare efective datorită legăturii π repartizată la doi atomi metalici, ceea ce explică tranziția de energie mai mică în dimer. În spectrul de reflectanță al $Co(P\text{Ø}_3)_3(N_2)$, cît și în soluție (benzen, THF), apar două benzi în vizibil la

λ = 600 şi 720 nm de intensitate slabă, în comparaţie cu benzile caracteristice liganzilor arilfosfinici (datorită tranziţiilor $\pi - \pi^*$ din radicalii fenil). Aceste două benzi, a căror intensitate scade în timp, pe măsura descompunerii dinitrogen-combinaţiei (mai ales în soluţie), se pot atribui unor tranziţii d — d între nivelurile energetice ale orbitalilor moleculari ai complexului format cu o configuraţie electronică ($Co3d^9$) (0).

4. Studiul magnetochimic al dinitrogen-combinaţiilor

Combinaţiile de acest tip sînt, în general, diamagnetice, dar s-a stabilit paramagnetismul combinaţiilor $Co(N_2)$ $(P\emptyset_3)_3$ [14], $ReCl(N_2)$ (1,2-bis-difenilfosfinoetan)$_2$Cl şi $(NH_3)_5Ru$ $(N_2)Os(NH_3)_5(BF_4)_5$, ale căror momente magnetice sînt de ordinul μ = 2,2 MB, 1,9 şi, respectiv, 1,8 MB. Determinările magnetochimice au arătat paramagnetismul combinaţiei $MoCl(N_2)$ (1,2-bis-difenilfosfino-etan)$_2$.

Este important să se sublinieze că paramagnetismul combinaţiei cu cobalt indicate permite distincţia faţă de hidrurocombinaţia $CoH(N_2(P\emptyset_3)_3$ diamagnetică; rezultate analoage au fost stabilite în ultimul timp prin studiul magnetochimic al dinitrogen-combinaţiei obţinute prin reducerea acetilacetonatului de cobalt (II) în soluţii de arilfosfine, cu combinaţii organomagneziene [14].

5. Teoria legăturii metal-dinitrogen

Teoria clasică a structurii moleculare a dinitrogenului N_2 se bazează pe inerţia chimică a acestei substanţe, datorită dispoziţiei electronilor în orbitalii moleculari cu o energie mică, din care, deci, nu pot fi eliminaţi decît cu greutate, în mod asemănător gazelor nobile. Orbitalii liberi corespund la energii mari, ceea ce arată că electronii nu pot fi introduşi decît prin reacţii cu agenţi de reducere puternici, de tipul metalelor alcaline; aceste metale, titanul, molibdenul şi wolframul, formează în contact cu azotul nitruri, prin reacţii intens exoterme. După cum s-a arătat, metalele de tranziţie de tipul ruteniului pot fixa azotul cu uşurinţă, chiar prin substituţia moleculelor de apă ca ligand sau prin deplasarea hidrogenului, carbonilului etc. ca liganzi, în diferite combinaţii coordinative. Pînă astăzi a fost sintetizată o serie relativ mare de asemenea substanţe cu metale într-o stare de valenţă redusă, în mod analog cu combinaţiile cu oxid de

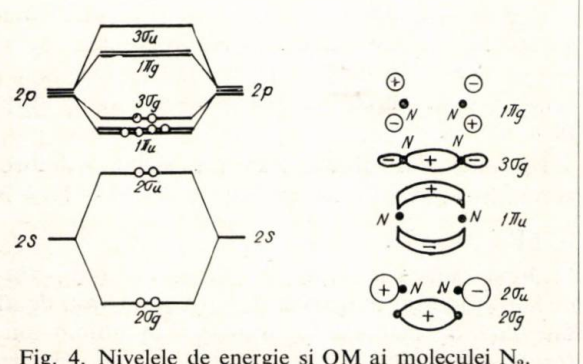


Fig. 4. Nivelele de energie şi OM ai moleculei N_2.

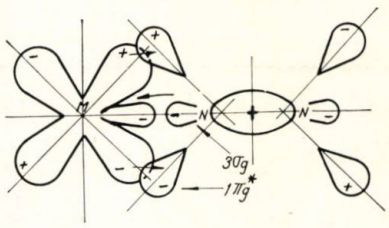


Fig. 5. Structura legăturii metal — N≡N.

carbon, izocianaţi, acetilenă. Valorile energiilor de legătură prezentate în tabela 2 permit o comparaţie imediată a inerţiei legăturii N ≡ N, în comparaţie cu legăturile analoage C ≡ C, C ≡ N (tabela 2).

Se observă că energia de rupere a primei legături din molecula de azot este de 126 kcal/mol, în comparaţie cu 53 kcal/mol în molecula de acetilenă, deci aproximativ dublă în comparaţie cu celelalte legături C ≡ C şi C ≡ N.

Energia de ionizare corespunde la 15,58 eV, o valoare ridicată în comparaţie cu energiile de ionizare pentru alte molecule.

Nivelurile relative de energie a orbitalilor moleculari ai azotului (în afară de orbitalii 1 σ_u şi 1 σ_g, care nu participă la legătură) şi reprezentarea convenţională a acestor orbitali în raport cu axele *x y z* sînt prezentate în figura 4.

Azotul molecular corespunde la o structură $1\,\Sigma_g^+$; are două legături π prin orbitalul de legătură 1 π_u degenerat în planurile *xy* şi *xz* (4 electroni) şi o legătură σ prin orbitalul de legătură slabă 3 σ_g (2 electroni). Energia orbitalului π arată că azotul nu poate fi disociat, redus sau oxidat la temperatura obişnuită, dar prin orbitalii de antilegătură 1 π_g (pereche degenerată în planele *xy* şi *xz*) se poate interpreta posibilitatea de reducere prin metale puternic electropozitive, prin trecerea în ionul nitrură (N^{3-}) şi reducere prin sinteza obişnuită a amoniacului (Haber).

Orbitalul 2 σ_u de antilegătură slabă are doi electroni, iar orbitalul 2 σ_g de legătură are doi electroni.

Structura moleculară a azotului explică valoarea ridicată a entalpiei reacţiei de disociere:

$$N_2 \rightleftarrows 2\,N \qquad \Delta H \simeq 226 \text{ kcal/mol}$$

care are o constantă de echilibru $K \simeq 10^{-12}$ (la 298 k). Se observă că, chiar la temperaturi ridicate de 3 000°C, disocierea este mică. Energia mare a legăturii în molecule de azot interpretează astfel inerţia şi, în general, endotermicitatea combinaţiilor cu azot, în comparaţie cu $X-C\equiv C-X$,: $C\equiv O$; $X-C\equiv N$:

De asemenea, trebuie să se reţină lipsa de polaritate a moleculei de azot şi valoarea ridicată a potenţialului de ionizare.

Datele cele mai recente referitoare la structura moleculei de azot, bazate pe studiile lui C a u l t o n, D e k o c k, F e n s k e [16], permit o interpretare mai corectă a legăturii metal — azot, a cărei natură a fost discutată relativ mult în ultimii ani, în special în comparaţie cu legătura metal — carbonil. Aceste studii au fost bazate pe stabilirea frecvenţei de vibraţie I.R. [17] pe determinări de efect Mössbauer, pe determinări cinetice de constante de viteză a reacţiilor

Tabela 2

ENERGII DE LEGĂTURĂ (kcal/mol)

Legătura	Energie	Δ	Legătura	Energie	Δ	Legătura	Energie	Δ
C — C	80	65	C — N	73	71	N — N	37	63
C = C	145	53	C = N	142	68	N = N	100	126
C ≡ C	198		C ≡ N	210		N ≡ N	226	

de deplasare cu azot [18] și pe studii aprofundate ale structurii pe baza metodei orbitalilor moleculari [19]. S-a obținut o clarificare suficientă a caracterului de acceptor π și donor σ al moleculei de N_2 ca ligand, în comparație cu liganzii izoelectronici CO sau HC ≡ CH.

În mod analog cu structura legăturii metal — carbonil, se poate forma o legătură metal — azot — azot liniară (M — N ≡ N), în care intervine caracterul donor σ al moleculei de azot prin orbitalul 3 σ_g, sau poate apărea legătura transversală de tipul M—|||, analoagă combinațiilor cu acetilenă, datorită efectului donor al orbitalului 1 π_u (posibilitate corespunzătoare combinațiilor cu metalele din subgrupele *a* ale sistemului periodic). În figura 5 este schematizată, prin reprezentarea convențională obișnuită a orbitalilor, legătura metal — N ≡ N, în concordanță cu datele experimentale de structură și proprietățile fizico-chimice observate.

Legătura metal de tranziție — N ≡ N este liniară în conformitate cu studiile difractometrice, iar datele de structură sînt indicate în tabela 1. Legătura este asigurată prin formarea: *a)* unei legături σ prin cedarea electronilor de la orbitalul de antilegătură slabă 3 σ_g al azotului, în orbitalul liber al metalului și *b)* unei legături π prin cedarea electronilor din doi orbitali de nelegătură ai metalului către orbitalul 1 π_g de antilegătură liber al azotului, realizîndu-se, deci, o legătură $d_\pi - p_\pi$.

Se observă că formarea componentei π a legăturii azot-metal este conformă regulii calitative de simetrie de trecere a electronilor din orbitalii moleculari compleți (HOMO), la orbitalii necompleți (LUMO). Pe de altă parte, trebuie să se observe că prin poziția metalelor de tranziție în sistemul periodic, se limitează un interval de 1,25—1,60 între electronegativitățile atomilor, pentru a se asigura o stabilitate corespunzătoare a combinațiilor cu azot molecular; o diferență mai mare are ca efect reducerea azotului la nitrură.

În cazul cînd ar exista numai o legătură σ metal ← azot fără componenta sinergetică π: *a)* frecvența de vibrație a legăturii N — N ar rămîne nemodificată sau ar trebui să crească, în discordanță cu experiența, deoarece, după cum s-a arătat, frecvența benzii de absorbție în I.R. (ν_{N_2}) pentru complecși este deplasată batocrom cu 100—400 cm^{-1} și corespunde unei intensități ridicate. În cazul cînd nu s-ar forma componenta π a legăturii, banda ar putea să prezinte o deplasare către frecvențe ridicate, analog cazului ν_{CO} în BH_3CO sau ν_{CN} în diferiți nitrili; *b)* potențialul de oxidare a complexului cu N_2 ar rămîne nemodificat, analog combinațiilor fără azot (cazul combinațiilor pentaaminoruteniului (II), care sînt stabilizate prin coordinare cu azot molecular). Potențialul de semitreaptă este de —0,25 V (pe picătura de mercur în raport cu electrodul-standard de calomel) pentru $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ față de +0,72 V (pe electrod rotitor de platină, în raport cu electrodul-standard de calomel) pentru $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$; *c)* tendința de coordinare a atomului de azot nelegat de alt atom de ruteniu (de exemplu combinația $[(NH_3)_5Ru(N_2)Ru(NH_3)_5]^{4+}$) ar fi redusă mult datorită polarizării în cîmpul ionului de Ru^{2+}. Prin admiterea formării componentei π a legăturii metal — N_2 se pot interpreta, deci, caracteristicile combinațiilor enumerate; *d)* înlocuirea liganzilor metalului generator cu un ligand acceptor π mai puternic duce la o creștere a frecvenței ν_{N_2}, datorită efectelor suprapuse de cedare a electronilor de metal → liganzi; *e)* substituția amoniacului cu azot molecular în combinațiile $[Os(NH_3)_5CO]^{2+}$ sau $[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ are ca efect o creștere a frecvenței de vibrație de întindere ν_{CO}, respectiv ν_{N_2}, ceea ce confirmă încă o dată concluzia *d*, deci un caracter de acceptor π mai puternic al CO, respectiv, N_2, stabilindu-se ordinea $NH_3 < N_2 < CO$. Benzile de absorbție în I.R. ale N — H din ionul $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ sînt asemănătoare cu cele ale ionilor $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, în raport cu cele ale ionului $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$, ceea ce confirmă transferul de sarcină; *f)* pe de altă parte, în aceeași ordine de idei, se reamintește că prin reacțiile de oxidare a metalului generator banda ν_{N_2} se deplasează către frecvențe mai mari, datorită scăderii contribuției componentei π a legăturii (prin scăderea numărului de electroni *d* ai metalului); *g)* cea mai mare parte a dinitrogen-combinațiilor sînt formate din ioni metalici cu configurații octaedrice d^6 și plan-pătrate d^8, care au proprietăți deosebit de bune de donor π; *h)* studiile speciale în domeniul 450—550 cm^{-1} în spectrele în I.R. ale dinitrogen-aminocombinațiilor cu ruteniu sau osmiu au arătat informativ relația între frecvențele benzilor ν_{M-N_2} și ν_{N_2}: în timp ce prima crește, a doua scade, ceea ce corespunde cu sinergetismul tipic al legăturii σ — π.

În concluzie, schema legăturii metal — dinitrogen corespunde, de fapt, structurilor-limită M ← N ≡ N ↔ ↔ $M = \overset{+}{N} = \overset{-}{N}$.

După cum s-a arătat, cu toate că mulți ani s-a crezut în inerția moleculei de azot și în lipsa de afinitate față de metalele de tranziție, în ultimii ani s-a studiat sistematic și s-a dezvoltat o serie de metode de sinteză a acestor combinații.

Studiul proprietăților dinitrogen-combinațiilor a ridicat o serie de dificultăți teoretice de interpretare legate de caracterul π acceptor al N_2, referit la CO.

Astfel, C o l l m a n și colaboratorii [20] au încercat o corelare cu modificarea frecvenței de vibrație a N_2 și CO în combinații în raport cu liganzii liberi, ajungînd la concluzia că N_2 este un acid π mai puternic decît CO, analog cu NO^+ (deci, acizii π tari și donori σ slabi). Într-o altă lucrare, se precizează prin efect Mössbauer că CO este un donor σ sau acceptor π mai puternic decît N_2. Din acest punct de vedere, studiul combinațiilor cu liganzi N_2 și CO sînt deosebit de importante, cu atît mai mult cu cît calculele de energie a orbitalilor pentru moleculele libere arată o analogie strînsă.

Din cauză că ceilalți liganzi conținuți în molecula dinitrogen-combinațiilor au o simetrie moleculară redusă, calculele teoretice sînt imposibile fără simplificări extreme ale modelelor moleculare, și o comparație corectă teoretică se poate realiza prin calculele efectuate asupra combinației cunoscute $Cr(CO)_6$ și combinației imaginate $Cr(N_2)_6$. Aceste calcule realizate pe baza simetriei înalte a moleculelor alese au arătat caracterul legăturii N_2 — metal în comparație cu CO — metal.

Modelul structural ales pentru aceste molecule este bazat pe determinările difractometrice [21] cu raze X ale combinației $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$, presupunînd distanțele Cr — N și Cr — C identice și egale cu 1,92 Å, și prin aproximarea integralei de atracție în sistemul cu trei centre [22]. Presupunerea unei distanțe egale metal — N și metal — C este justificată, într-o măsură oarecare, prin observația experimentală că distanța Co—N_2 din $Co(N_2)(H)(PØ_3)_3$ este analoagă cu distanța Co—CO din diferiți carbonili ai cobaltului. Orbitalii atomici ai azotului și distanța N — N sînt corespunzătoare cu valorile utilizate de R e n s i l în calculele prin metoda cîmpului autoconsistent (SCF) [23].

Valorile proprii ale orbitalilor ocupați în $Cr(CO)_6$ și $Cr(N_2)_6$ sînt prezentate în tabela 3.

În tabela 4 sînt prezentate valorile proprii și vectorii proprii ai orbitalilor liberi CO și N_2, cu observația că valorile calculate prin metoda aproximativă C a u l t o n — F e n s k e [16] sînt apropiate de valorile calculate prin metoda exactă SCF. Se observă, de asemenea, analogia între valorile proprii ale celor doi liganzi. Valorile calculate conținute în tabela 5 corespund condiției ca integralele de acoperire σ să fie pozitive, iar calculul a fost extins și asupra orbitalilor 2 π, respectiv 1 π, datorită importanței lor în legătura metal-ligand.

Tabela 3

VALORILE PROPRII ALE ORBITALILOR OCUPAȚI (eV)

Orbital	$Cr(CO)_6$	$Cr(N_2)_6$
$1a_{1g}$	−38,00	−37,33
$2a_{1g}$	−18,78	−21,31
$3a_{1g}$	−17,28	−17,46
$1e_g$	−38,79	−38,23
$2e_g$	−19,37	−23,14
$3e_g$	−17,42	−17,51
$1t_{1u}$	−38,14	−37,39
$2t_{1u}$	−17,35	−20,84
$3t_{1u}$	−16,87	−17,47
$4t_{1u}$	−15,24	−16,75
$1t_{2u}$	−15,39	−16,83
$1t_{1g}$	−15,36	−16,86
$1t_{2g}$	−15,80	−17,10
$2t_{2g}$	− 8,30	− 7,60

Examinarea valorilor proprii calculate din tabela 4 arată că nu se poate aprecia stabilitatea $Cr(CO)_6$ în raport cu $Cr(N_2)_6$ numai pe baza valorilor energiilor orbitalilor datorită unei analogii evidente, fără diferențe semnificative. Din această cauză este necesară aprecierea stabilizării orbitalilor metalului $3d_\pi$ datorită legăturii cu ligandul, prin interacțiunea cu orbitalii 1 π și 2 π ai acestora. Tabela 5 conține datele necesare pentru o înțelegere a diferenței de stabilitate: elementele matricei F, funcțiile și valorile proprii. Se remarcă astfel diferența:

$$E(2t_{2g}) - F(3d_\pi,\ 3d_\pi) = -8{,}30 - (-5{,}81) = -2{,}49 \text{ eV}$$

pentru $Cr(CO)_6$ și:

$$E(2t_{2g}) - F(3d_\pi,\ 3d_\pi) = -7{,}60 - (-6{,}42)' = 1{,}18 \text{ eV}$$

pentru $Cr(N_2)_6$; valoarea lui $F(3d_\pi,\ 3d_\pi)$ depinde de valorile $F(3d_\pi,\ 1\ \pi)$ și $F(3d_\pi,\ 2\ \pi)$; —4,34 și —7,36

Tabela 4

VECTORII PROPRII ȘI VALORILE PROPRII (eV) ALE ORBITALILOR OCUPAȚI PENTRU CO ȘI N_2

CO	$2sC$	$2p_\sigma$ C	$2sO$	$2p_\sigma$ O	$2r_\pi$ C	$2r_\pi$ O	Valoarea proprie	Valoarea proprie (SCF)
3σ	0,285	0,237	0,698	0,101			−38,60	−40,78
4σ	0,223	0,169	−0,485	0,813			−17,95	−19,93
5σ	0,785	−0,617	−0,670	−0,144			−14,63	−13,08
1π					0,494	+0,752	−16,24	−15,86
2π					0,909	−0,711	− 1,32	7,09
N_2	$2sN_1$	$2p_\sigma$ N_1	$2sN_2$	$2p_\sigma$ N_2	$2p_\pi$ N_1	$2p_\pi$ N_2	Valoarea proprie	Valoarea proprie (SCF)
$2\sigma_g$	0,495	0,206	0,495	0,206			−36,36	−39,52
$2\sigma_u$	0,589	−0,398	−0,598	0,398			−17,42	−19,88
$3\sigma_g$	0,370	−0,614	0,370	−0,614			−16,46	−14,82
$1\pi_u$					0,624	0,624	−16,09	−15,77
$1\pi_g$					0,835	−0,835	1,71	7,43

Tabela 5

REPREZENTAREA T_{2g}: MATRICELE, FUNCȚIILE PROPRII $2t_{2g}$ ȘI VALORILE PROPRII (eV) PENTRU $Cr(CO)_6$ ȘI $Cr(N_2)_6$

	1π	2π	$3d_\pi$	$4d_\pi$
		Matricele F pentru $Cr(CO)_6$		
1π	−15,34	−1,22	−4,34	−3,05
2π		−2,34	−7,36	−5,48
$3d\pi$			−5,81	0
$4d\pi$				10,09
$\Psi(2t_{2g}) = -0,34\,(1\pi) + 0,54\,(2\pi) + 0,69\,(3d\pi) + 0,04\,(4d\pi)$				
$E(2t_{2g}) = -8,30$ eV				
		Matricele F pentru $Cr(N_2)_6$		
1π	−16,71	−0,99	−4,76	−4,09
2π		−0,76	−5,77	−5,57
$3d\pi$			−6,42	0
$4d\pi$				9,42
$\Psi(2t_{2g}) = -0,34(1\pi) + 0,48(2\pi) + 0,78(3d\pi) + 0,06(4d\pi)$				
$E(2t_{2g}) = -7,60$ eV				

eV pentru $Cr(CO)_6$ și, respectiv, —4,76 și −5,77 eV pentru $Cr(N_2)_6$. Valoarea mică a elementului de matrice $F(3d_\pi, 2\pi)$ pentru $Cr(N_2)_6$ se poate interpreta prin forma funcției: $\psi(2\pi) = c_1\varnothing_1 - c_2\varnothing_2$ în care semnul negativ corespunde caracterului de antilegătură al funcției rezultat din tabela 5, care permite și calculul coeficienților c_1 și c_2.

Astfel, se obține expresia:

$$F(3d_\pi, 2\pi) = c_1\,(3d_\pi \mid F \mid \varnothing_1) - c_2(3d_\pi \mid F \mid \varnothing_2)$$

în care $(3d_\pi \mid F \mid \varnothing_1)$ este mai mare decît $(3d_\pi \mid F \mid \varnothing_2)$ în ambii liganzi, din cauza acoperirii de atomul metalic. Pentru sistemul molecular N_2, cei doi coeficienți c_1 și c_2 sînt identici și elementul total de matrice reprezintă chiar diferența dintre:

$$(3d_\pi \mid F \mid \varnothing_1) \text{ și } (3d_\pi \mid F \mid \varnothing_2).$$

Deoarece moleculele N_2 și CO sînt izoelectronice și au sarcina nucleară totală identică, diferența constă numai într-un transfer de electroni între cei doi atomi: $\varnothing_1$ pentru atomul de carbon va fi mai întins, în timp ce $\varnothing_2$ pentru atomul de oxigen este mai contractat, ceea ce explică creșterea în valoare a $(3d_\pi \mid F \mid \varnothing_1)$ și descreșterea în valoare a $(3d_\pi \mid F \mid \varnothing_2)$ în CO, în comparație cu N_2 $c_1 > c_2$ $(0,91 > 0,84)$ așa cum este indicat în tabela 6.

Tabela 6

CONTRIBUȚIILE LA $F(3d_\pi, 2\pi)$ ÎN REPREZENTAREA T_{2g}

	CO	N_2
c_1	0,909	0,835
c_2	0,711	0,835
$(3d\pi \mid F \mid \varnothing_1)$	−8,27	−7,20 eV
$(3d\pi \mid F \mid \varnothing_2)$	−0,22	−0,31 eV
$F(3d\pi, 2\pi)$	−7,36	−5,77 eV

Calculul bazat pe metoda adoptată de C a u l t o n arată o stabilizare a nivelului $2t_{2g}$, în comparație cu alte metode aplicate, care duc la concluzia discutabilă a unei instabilizări a acestui nivel [24—26].

În tabela 7 se prezintă rezultatele calculului pentru distribuția electronilor în cele două molecule $Cr(CO)_6$ și $Cr(N_2)_6$ prin metoda M u l l i k e n [27] și L ö w d i n [28]; se observă analogia de structură electronică a combinațiilor comparate (valoarea maximă pentru orbitalii σ este 2 electroni, iar pentru orbitalii π dublu degenerați 4 electroni).

Descreșterea în valoarea gradului de ocupare a orbitalului $3d(t_{2g})$ în $Cr(CO)_6$, față de $Cr(N_2)_6$, se poate considera o măsură a interacțiunii π de transfer

Tabela 7

DISTRIBUȚIA ELECTRONILOR ÎN $Cr(CO)_6$ ȘI $Cr(N_2)_6$

Orbitale	$3d(t_{2g})$	$3d(e_g)$	4s	4p	4d	3σ	4σ	5σ	6σ	1π	2π
$Cr(CO)_6$	3,57	1,50	0,43	1,45	−0,05	2,00	2,00	1,36	0,00	4,00	0,42
$Cr(N_2)_6$	4,12	1,07	0,47	1,28	−0,01	2,00	1,74	1,72	0,00	4,00	0,32

de sarcină de la metal la ligand, și invers; creșterea valorii pentru orbitalul e_g este legată de caracterul donor σ al ligandului către metal, ceea ce indică o legătură mai strînsă între metal și CO decît între metal și N_2. În același timp, permite o interpretare a sinergetismului admis ca o urmare a unei imagini obișnuite calitative a legăturii metal-ligand. Se observă că intensitatea caracterului donor σ și acceptor π al ligandului corespunde, de fapt, distribuției diferite în orbitalii $3d$ și în gradul total de ocupare a orbitalului $3d$ (practic identic).

Ocuparea orbitalilor liganzilor 1π rămîne neschimbată în raport cu structura liganzilor liberi, dar interacțiunea π este reprezentată de ocuparea orbitalilor 2π, într-o măsură mai mare la $Cr(CO)_6$, decît pentru $Cr(N_2)_6$, prin transferul de densitate electronică de la orbitalii ocupați $3d_\pi$ ai metalului (0,42 în raport cu 0,32), în acord cu sensul indicat de orbitalii $3d$.

Deoarece orbitalul donor σ al azotului $3\sigma_g$ are energie inferioară față de orbitalul corespunzător pentru 5σ, rezultă, de asemenea, caracterul σ donor mai slab al azotului.

Ambele efecte σ, π în cazul carbonilului sînt intensificate prin formarea orbitalilor; în timp ce orbitalii $3\sigma_g$ și $1\pi_g^*$ au o poziție simetrică între cei doi atomi de azot, orbitalii 5σ și π^* sînt distanțați în direcția atomului de carbon, după cum s-a mai arătat, ceea ce mărește acoperirea între orbitalul π^* al ligandului și orbitalii π metalici în cazul legăturii metal —C≡O; această concluzie permite, de altfel, și interpretarea inexistenței legăturilor metal —O≡C, pe de o parte, și, pe de altă parte faptul cunoscut că $ReCl(N_2)L_4$ are tendința de a forma dimeri în loc de a schimba azotul cu CO: $ReCl(CO)L_4$.

Trebuie să se remarce faptul că rezultatele calculelor indicate, ca și datele obținute de P u r c e l l [19] nu sînt complet în acord. Modificarea în distribuția electronică de acoperire $\Delta\eta_t$ prin coordinare se poate separa în doi termeni, datorită contribuțiilor σ și π: $\Delta\eta_\sigma$ și, respectiv, $\Delta\eta_\pi$ și care arată faptul că descreșterea în gradul de acoperire π este în ordinea $N_2 > CO$, ceea ce face posibilă interpretarea datelor experimentale referitoare la modificarea frecvenței benzii de absorbție I.R $\Delta\nu_{N_2} > \Delta\nu_{CO}$, precum și la modificările constantelor de forță $\Delta F_{N_2} > \Delta F_{CO}$.

Trebuie să se remarce, pe de altă parte, că printr-o imagine simplă, considerînd că efectul donor σ este predominant în formarea legăturii metal-ligand, s-ar putea face o comparație calitativă cu datele de energie de ionizare obținute prin spectroscopia de fotoelectroni [28] (tabela 8). Rezultă că efectul donor σ singur micșorează într-o măsură mai mare ν_{N_2} în raport

Tabela 8

ENERGIILE DE IONIZARE A LIGANZILOR N_2 ȘI CO

Ligand	Starea excitată (simbol)	Energia de ionizare (eV)	ν (cn.$^{-1}$)
$N_2 \rightarrow N_2^+$	X $2\Sigma_g^+$	15,60	2175
$N_2 \rightarrow N_2^+$	A 2π	16,98	1850
$CO \rightarrow CO^+$	X $2\Sigma^+$	14,01	2184
$CO \rightarrow CO^+$	A 2π	16,91	1535

Tabela 9

MODIFICĂRILE FRECVENȚELOR DE VIBRAȚIE $\Delta\nu$ (N≡N) ȘI ALE CONSTANTEI FORȚEI DE LEGĂTURĂ ΔFN_2 PENTRU COMBINAȚIILE $M(N_2)_n$

Număr de coordinare	Ni		Pd	
	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ΔF (Mdyn/Å)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ΔF (Mdyn/Å)
4	154	2,75	—	—
3	191	3,22	87	1,63
2	224	3,84	94	1,73
1	239	4,63	115	2,41

Tabela 10

DATE SPECTROSCOPICE MÖSSBAUER PENTRU COMBINAȚIA [*trans*-FeH(N_2) (1,2-bis-dietilfosfino-etan)$_2$L] B$\emptyset$*$_4$

L	Deplasarea Mössbauer (în raport cu oțelul inoxidabil), mm s^{-1}	Despicare de cvadrupol, mm s^{-1}
CO	−0,04	1,00
p-$CH_3OC_6H_4CN$	0,03	1,14
N_2	0,16	0,33
C_6H_5CN	0,17	0,58
CH_3CN	0,19	0,46
Cl, I	0,23	—

* $\emptyset = C_6H_5$

cu ν_{CO}, iar prin efectul acceptor π se obțin valorile, $\Delta\nu$ observate experimental în ordinea cunoscută, ținînd seama de electronegativitățile atomilor metalici.

Comparația între datele experimentale obținute în cazul dinitrogen-combinațiilor binare cu metalele permite o justificare a acestui model calitativ. Tabela 9 conține modificările de frecvență $\Delta\nu_{N_2}$ în cazul dinitrogen-combinațiilor cu nichel (electronegativitate Pauling 1,75) și paladiu (electronegativitate Pauling 1,35) și modificările de forță de legătură Δ F (tabela 9).

Se observă în același timp și efectul introducerii liganzilor acceptori π de creștere a frecvenței benzii de vibrație.

Sinteza recentă a acestui tip de combinații binare deschide astfel perspective largi de cercetare teoretică a interacțiunii metal-ligand.

Pe de altă parte, trebuie să se observe că tăria legăturii metal-ligand și, respectiv, comparația relativă a acestei legături între cei doi liganzi nu depinde numai de caracterul π al legăturii, efect care nu poate fi izolat de efectul σ, deci în cazul unor liganzi micști trebuie să se țină seamă de natura acestor liganzi; această interacțiune de ansamblu se poate pune în evidență printr-o modificare sistematică a naturii liganzilor și prin măsurarea efectelor corespunzătoare în stabilitate, în modificare de frecvență $\Delta\nu_{N_2}$ și în mărimile termodinamice corespunzătoare.

Aceste interacțiuni de ansamblu se pot explica printr-o modificare a contribuțiilor σ și π ale legăturii metal-azot, datorită efectelor celorlalți liganzi, dar și unor efecte sterice.

Se știe că evaluarea contribuțiilor separate σ și π la efectul global al legăturii chimice nu se poate face.

Studiul spectrelor Mössbauer, ale unor serii de complecși de tipul trans-FeH (N_2) (1,2-bis-dietil-

fosfino-etan)$_2$BØ$_4$ constau în măsurători de deplasare, care au indicat că azotul este un donor σ mai slab, respectiv, un acceptor π mai slab, decît oxidul de carbon din $(CH_3)_3CCN$, analog cu C_6H_5CN, CH_3CN, iar despicarea de cvadrupol a arătat că efectul π acceptor este relativ mai important decît efectul donor σ. Tabela 10 prezintă cîteva din datele stabilite în lucrările menţionate (tabela 10).

Au fost aplicate şi alte metode pentru determinarea structurii electronice şi a naturii legăturii chimice în combinaţiile metal-carbonil sau metal-azot, în cazul chemosorbţiei pe metale, bazate pe metoda perfecţionată Hückel.

Concluzii

În ultimii ani, cercetările teoretice şi experimentale acordă o atenţie deosebită domeniului dinitrogen-combinaţiilor coordinative. Sinteza, proprietăţile fizice şi chimice, stabilitatea combinaţiilor ridică probleme deosebite. În special, trebuie să se remarce posibilitatea principială de activare a ligandului prin coordinare, obţinerea amoniacului în condiţii deosebit de uşoare (condiţiile obişnuite de temperatură şi presiune). De asemenea, trebuie să se remarce analogia activării prin coordinare cu modelele posibile ale mecanismului catalizei eterogene, şi probabil că activarea prin cataliza eterogenă se datoreşte coordinării în poziţii anumite ale reţelei catalizatorului.

Problema legăturii metal-azot molecular este parţial rezolvată prin analogie cu legătura metal-carbonil, un ligand izoelectronic, dar cu caracter intens de σ donor şi π acceptor.

Bibliografie

1. Pârlog, C., Ciomârtan, D., Săndulescu, D. şi Negoiu, D., Rev. Roumaine de chimie **19**, 1974, p. 1 303.
2. Bottomley, F. şi Nyburg, S., Chem. Comm. 1966, p. 897.
3. Bottomley, F. şi Nyburg, S., Acta Crystalogr. Sect. B, **84**, 1968, p. 1 289.
4. Enemark, J., David, B., Mc. Ginnety, J. şi Ibers, J., Chem. Commun 1968, p. 96.
5. Davis, B., Payne, N. şi Ibers, J., J. Amer. chem. soc. **91**, 1969, p. 1 240.
6. Davis, B., Payne, N. şi Ibers, J., Inorg. chem. **12**, 1969, p. 2 719.
7. Nakamoto, K., „Infrared spectra of inorganic and Coordination Compounds Wiley, New York 1974.
8. Borodko, Yu., Shilova, A. şi Shilov, A., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **176**, 1967, p. 1 297.
9. Eischens, R. şi Juknow, J., „Proc. Int. Congr. Catal. 3rd, 1964, p. 628.
10. Armor, J. şi Taube, H., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 1970. p. 2 560.
11. Chatt, J. şi Shaw, B., J. Chem. Soc., Ser. A, **1966**, p. 1 437.
12. Chatt, J., Nikolsky, A., Richards, R. şi Sanders, J. Chem. Comm., **1969**, p. 154.
13. Cotton, F. şi Wilkinson, G., „Advanced Inorganic Chemistry", 2nd Interscience Publ, New York, 1966.
14. Pârlog, C., Teză de doctorat, Universitatea Bucureşti, 1974.
15. Negoiu, D., Pârlog, C. şi Săndulescu, D., Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 387.
16. Caulton, K., Dokok, R. şi Fenske, R., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 1970, p. 515.
17. Campbell, C., Dias, A., Green, M. şi Swanwich, M., J. Organomet, Chem., **14**, 1968, p. 349.
18. Maples, P., Basolo, F. şi Pearson, R., Inorg. Chem., **10**, 1971, p. 756.
19. Purcell, K., Inorg. Chem. Acta, **3**, 1969, p. 540.
20. Collman, J. şi Kang, J., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 5 430.
21. Bottomley, F. şi Nyburg, S. Chem. Comm., 1966, p. 897.
22. Whitakr, D. şi Jeffery, J., Acta Crystallogr. **23**, 1967, p. 977

▲ ▲ ▲

BIBLIOGRAFIE urmare din pag. 192

61. Eaton, P. E. şi Lin, K., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 2 052.
62. Weinshenker, N. M. şi Greene, F. D., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 506.
63. Brial, J. C. şi Mousseron-Canet, M., Bull. Soc. Chim. France, 1968, p. 3 321.
64. Gordiner, B. G., Vegar, M. R. şi Wells, R. J., Tetrahedron Letters, 1970, p. 2 285.
65. Newman, H. şi Fields, T. L., Tetrahedron, **28**, 1972, p. 4 051.
66. Marshall, J. A. şi Faubl, H., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1967, p. 5 965; **92**, 1970, p. 948.
67. Wiseman, J. R., Chan, H.-F. şi Ahola, C. J., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1969, p. 2 812.
68. Carruthers, W. şi Qureshi, M. I., J. Chem. Soc. D, 1969 p. 832.
69. Carruthers, W. şi Qureshi, M. I. J. Chem. Soc. C, 1970, p. 2238.
70. Carruthers, W. şi Qureshi, M. I. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1973, p. 51.
71. Buchanan, G. L. şi Jamieson, G. Tetrahedron, **28**, 1972, p. 1123 şi 1129.
72. Wiseman, J. R. şi Chong, J. A. J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1969, p. 7775.
73. Chong, J. A. şi Wiseman, J. R. J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1974, p. 8627.
74. Warner, P., LaRose, R., Lee, C.-M. şi Clardy, J. C., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972, p. 7 606.
75. Lesko, P. M. şi Turner, R. B., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 6 888.
76. Foote, C. S. şi Woodward, R. B., Tetrahedron, **20**, 1964, p. 687.
77. Cristol, S. J., Mohring, J. R., Parungo, F. P., Plorde, D. E. şi Schwarzenbach, K., J. Amer. Chem., Soc., **85**, 1963, p. 2 675.
78. LeBell, N. A. şi Spurlock, L. A., Tetrahedron, **20**, 1964, p. 215.
79. Bărbulescu, N. şi Govela, M., Anal. Univ. Bucureşti, 30, 1961, p. 1.
80. Bărbulescu, N., Leca-Minicuţă, M. şi Stănescu, Gr., Rev. Chim. (Bucureşti), **16**, 1965, p. 76.
81. Bărbulescu, N. şi Leca, M. , Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 233.
82. Bărbulescu, N. şi Leca, M., Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 423.
83. Campbell, S. F., Stephens, R. şi Tatlov, J. C., Tetrahedron, **21**, 1965, p. 2 997.
84. Keese, R. şi Krebs, E. P., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **10**, 1971, p. 262; **11**, 1972, p. 518.
85. Moore, W. R. şi Ozretich, T. M., Tetrahedron Letters, **1967**, p. 3 205.
86. Osborn, C. L., Shields, T. C., Shoulders, B. A., Krause, J. F., Cortez, H. V. şi Gartner, P. D., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 3 158.
87. Billups, W. E., Leavell, K. H., Chow, W. Y. şi Lewis, E. S., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1972. p. 1 770.
88. Köbrich, G. şi Baumann, M., Angew. Int. Ed. Engl., **11**, 1972, p. 52.
89. Köbrich, G. şi Heinemann, H. Chem. Comm., 1969, p. 493.
90. Scattebol, L. şi Solomon, S., J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 4 506.
91. Moss, R. A. şi Whittle, J. R., Chem. Comm., 1969, p. 341.

▲ ▲ ▲

LEONARD BADEA

Considerații privind conductivitatea termică a lichidelor

C.D. 536. 22

In the paper, two equations for the calculation of the thermal conductivity, are presented.
The equation established by dimensional analysis indicates a dependance between the thermal conductivity and the molecular mass, the density, the specific heat at constant pressure and the latent heat of vaporization.
The other equation was established by developping the Kardos' model. It was considered that in the intermolecular space of the liquid medium the perfect gas equations are valid.
According to this equation, the thermal conductivity is a function of the specific heat at constant pressure, of the density, of the temperature and of the molecular mass of the liquid.

Cunoașterea conductivității termice a lichidelor prezintă un interes teoretic pentru studiul structurii fizice a lichidelor și un interes practic pentru calcule de transfer termic, foarte frecvente în tehnică.

Stabilirea unei relații teoretice satisfăcătoare pentru determinarea conductivității termice a lichidelor în funcție de alte mărimi întîmpină o serie de dificultăți teoretice și practice, datorită faptului că nu toată energia moleculară ia parte la transmiterea căldurii.

În afară de proprietățile exterioare, un rol important îl are și „rotația interioară" a scheletului atomilor de carbon.

Această comportare se poate constata, de exemplu, prin faptul că conductivitatea termică a trimetilbutanului este cu aproximativ 20% mai mică decît a *n*-heptanului (la 20°C), cu toate că celelalte proprietăți ale acestor lichide sînt foarte apropiate. Lanțul *n*-heptanului posedă cu trei grade de libertate a rotației interioare mai mult decît trimetilbutanul.

Determinarea experimentală a conductivității termice a lichidelor este anevoioasă și necesită o aparatură complicată, deoarece pentru evitarea transmiterii căldurii prin convecție, se impune folosirea unor straturi foarte subțiri de lichid (de ordinul a 0,5 mm).

Metodele experimentale nu diferă în principiu de acelea folosite pentru solide și gaze, bazîndu-se pe măsurarea temperaturii într-un strat subțire de lichid prin măsurarea diferenței de temperatură între două suprafețe metalice care mărginesc lichidul.

În literatură sînt descrise în detaliu metoda discurilor [3, 4], metoda cilindrilor concentrici [16] și metoda sferelor concentrice [13].

Au fost publicate, de asemenea, descrieri asupra altor metode experimentale, cum sînt: metoda fluxului laminar (Leibenson, Grätz, Sumilov și Iablonski) și metoda firului încălzit (Weber și Schleirmacher, Goldschmidt, Timrot și Vargaftik).

Datorită numărului redus de date experimentale disponibile, s-a căutat elaborarea unor relații empirice sau teoretice cu ajutorul cărora să poată fi determinate, cu precizie suficientă, valorile conductivității termice a lichidelor în funcție de alte mărimi.

W e b e r [20] a propus o relație empirică pentru calculul conductivității termice în funcție de densitatea, de căldura specifică la presiune constantă și de masa moleculară a lichidului. Pentru 37 de lichide studiate, eroarea maximă a valorilor calculate față de cele experimentale a fost de 51%, iar eroarea medie, de 20,1%.

C r a g o e [20] a stabilit o relație empirică pentru determinarea conductivității termice a produselor petroliere în funcție de densitatea relativă (față de apă la 60°F) și de temperatură. Pentru 16 produse cercetate, eroarea maximă a fost de 39%, iar eroarea medie, de 12,4%.

S m i t h [18] a stabilit o relație empirică între conductivitatea termică la 30°C și densitatea relativă (față de apă la 30°C), căldura specifică la presiune constantă, masa moleculară și viscozitatea dinamică. Pentru 15 lichide studiate, eroarea maximă a fost de 9% și, exceptînd trei substanțe, eroarea a fost mai mică decît 3,5%.

S m i t h [19] a stabilit, prin analiză dimensională, o relație între conductivitatea termică și greutatea specifică relativă (față de apă la 4°C), compresibilitatea volumică, expandarea termică, masa moleculară și viscozitatea dinamică. Pentru 12 lichide studiate, eroarea maximă a fost 4,5%.

S m i t h [20] a modificat valoarea constantei din ecuația lui Weber, obținînd pentru cele 37 de lichide studiate o eroare maximă de 41% și o eroare medie de 14,8%.

S m i t h [20] a stabilit pentru conductivitatea termică la 30°C o relație empirică în funcție de căldura specifică la presiune constantă, densitatea, masa mole-

culară şi viscozitatea cinematică a lichidului. Pentru cele 37 de lichide studiate eroarea maximă a fost 25% şi eroarea medie 6,7%.

Bates [5] a stabilit pentru siliconii lichizi, din seria liniară a dimetilsiloxanului, cu viscozitatea cuprinsă între 0,65 şi 12500 cS, o relaţie empirică pentru conductivitatea termică la 25°C în funcţie de viscozitatea cinematică la 25°C şi temperatura lichidului. Eroarea maximă a fost de 1% şi eroarea medie, de 0,33%.

În afara relaţiilor empirice, a fost publicată o serie de relaţii, mai mult sau mai puţin teoretice, care, deşi nu întotdeauna concordă mulţumitor cu datele experimentale, prezintă o importanţă deosebită pentru studiul profund al transferului termic în mediu lichid.

Tratînd conductivitatea termică a lichidelor în conformitate cu teoria cinetică a gazelor, Jäger [10] a stabilit o dependenţă între această conductivitate şi viscozitatea dinamică, temperatura, viteza moleculelor la 0°C şi viteza moleculelor la temperatura respectivă. Relaţia nu este luată prea mult în consideraţie şi prezintă numai un interes informativ.

Paschki [10] a propus o relaţie pentru determinarea conductivităţii termice în funcţie de viteza de propagare a vibraţiilor atomilor, de volumul specific, de numărul de atomi din moleculă şi de numărul lui Avogadro. Deşi concordanţa cu datele experimentale a fost mulţumitoare, relaţia nu poate fi aplicată la toate lichidele.

Bridgman [20] a propus o relaţie care defineşte conductivitatea termică în funcţie de viteza sunetului în lichid, de constanta gazelor şi de distanţa dintre centrele a două molecule învecinate în starea medie de vibraţie. Pentru 24 de lichide cercetate, eroarea maximă a fost de 39% şi eroarea medie, de 14,8%. Pentru viteza sunetului nu au fost disponibile, în toate cazurile, valori experimentale. Cînd au lipsit datele experimentale, aceasta a fost determinată cu ajutorul valorilor compresibilităţii.

Kardos [10] a stabilit o relaţie conform căreia conductivitatea termică este o funcţie de densitatea, căldura specifică la presiune constantă, viteza sunetului în lichid şi distanţa minimă dintre extremităţile a două molecule învecinate ale lichidului. Pentru cele 24 de lichide cercetate, eroarea maximă a fost de 32% şi eroarea medie, de 12,4%. Considerînd distanţa minimă dintre extremităţile a două molecule învecinate constantă şi egală cu $0{,}95 \cdot 10^{-8}$ cm, eroarea maximă a fost de 104% şi eroarea medie, de 23,4%. Cînd au lipsit datele experimentale pentru viteza sunetului în lichid, aceasta a fost calculată cu ajutorul relaţiei lui Newton, în funcţie de elasticitate.

Predvoditelev [12] a stabilit, cu ajutorul teoriei invariabilelor adiabatice şi teoriei similitudinii, o relaţie pentru conductivitatea termică în funcţie de căldura specifică la presiune constantă, căldura specifică la volum constant, viscozitatea dinamică, constanta lui van der Waals, volumul specific, viteza de deplasare a undei termice, distanţa dintre centrele a două molecule învecinate şi lungimea undei de deplasare a energiei termice. Pentru 15 lichide cercetate, eroarea maximă a fost de 15% şi eroarea medie, de 5,6%.

Abas-Zade [2], dezvoltînd relaţia lui Predvoditelev, a stabilit o dependenţă între conductivitatea termică, coeficienţii termodinamici de dilatare, compresibilitatea volumică şi volumul liber al lichidului. Pentru 12 lichide cercetate, eroarea maximă a fost de 31% şi eroarea medie, de 7%. Pentru alte trei lichide cercetate, la presiunea atmosferică şi la diferite temperaturi, eroarea maximă a fost de 25% şi eroarea medie, de 7,5%.

Horrocks şi Mc. Laughlin [9], presupunînd că lichidul are o structură reticulară şi că energia termică se transmite în principal prin vibraţia moleculară, au stabilit o dependenţă a conductivităţii termice de masa moleculară, frecvenţa deplasării prin difuziune, distanţa dintre cele mai apropiate molecule, numărul moleculelor cele mai apropiate, căldura specifică la volum constant şi parametrii de potenţial. Pentru 5 lichide cercetate [15], eroarea maximă a fost de 13,5% şi eroarea medie, de 7,5%.

Relaţie pentru calculul conductivităţii termice a lichidelor, stabilită prin analiză dimensională

Se presupune că se poate exprima conductivitatea termică sub forma unei funcţii de densitatea, masa unei molecule, căldura specifică la presiune constantă şi căldura latentă de vaporizare a lichidului:

$$\lambda = f(d, m, c_p, l_v)$$

sau:

$$f(\lambda, d, m, c_p, l_v) = 0$$

Cantităţile şi dimensiunile sînt:

Cantitate	Dimensiuni
λ	$M\ L\ T^{-3}\ \theta^{-1}$
d	$M\ L^{-3}$
m	M
c_p	$L^2\ T^{-2}\ \theta^{-1}$
l_v	$L^2\ T^{-2}$

unde:

λ este coeficientul de conductibilitate termică, cal·cm^{-1}·s^{-1}·grd^{-1};

d — densitatea, g·cm^{-3};

m — masa unei molecule, g;

c_p — căldura specifică la presiune constantă, cal·g^{-1}·grd^{-1};

l_v — căldura latentă de vaporizare, cal·g^{-1}.

Procedînd în modul cunoscut la aplicarea analizei dimensionale pentru stabilirea formei generale a ecuaţiilor, se obţine:

$$\lambda = B d^{\frac{2}{3}} m^{\frac{1}{3}} c_p\ l_v^{\frac{1}{2}} \qquad (1.1)$$

unde B este o constantă a cărei valoare urmează a fi determinată pe baza valorilor experimentale.

Deoarece:

$$m = \frac{M}{N}$$

ecuaţia (1.1) poate fi scrisă sub forma:

$$\lambda = B N^{-\frac{1}{3}} d^{\frac{2}{3}} c_p\ l_v^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{3}} \qquad (1.2)$$

unde:

M este masa moleculară, g·mol^{-1};

N — numărul lui Avogadro, $N = 6{,}0228 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}.

Deoarece valoarea constantei B, determinată pe baza datelor experimentale, este $B = 1{,}8067 \cdot 10^3$ şi

Tabela 1

VERIFICAREA ECUAȚIEI (1.3)

Nr.	Lichid	t,°C	d	c_p	l_v	$\lambda \cdot 10^6$ calc.	$\lambda \cdot 10^6$ exp.	Eroarea, %
1	Acetonă	0	0,820	0,520	138,12	444	416 [11]	+6,7
2	Acid acetic	30	1,061	0,496	110,87	455	452 [12]	+0,7
3	Apă	5	1,000	1,000	594,63	1368	1360 [12]	+0,6
4	Benzen	5	0,887	0,438	105,45	380	364 [13]	+4,4
5	Brometil	12	1,470	0,210	62,78	220	247 [12]	−10,9
6	Cloroform	12	1,511	0,227	63,62	251	286 [12]	−12,2
7	Tetraclormetan	0	1,612	0,202	52,08	230	250 [13]	−8,0
8	Toluen	0	0,871	0,430	102,10	383	336 [13]	+14,0

$N^{-1/3} = 1{,}1841 \cdot 10^{-8}$, $BN^{-1/3} = 2{,}1393 \cdot 10^{-5}$ și ec. (1.2) devine:

$$\lambda = 2{,}1393 \cdot 10^{-5} M^{\frac{1}{3}} d^{\frac{2}{3}} c_p l_v^{\frac{1}{2}} \qquad (1.3)$$

Ecuația (1.3) a fost verificată pentru 8 lichide, cu parametri fizici diferiți, pentru care s-au găsit în literatură date experimentale.

În tabela 1 se arată concordanța dintre valorile conductivității termice calculate cu ecuația (1.3) și cele experimentale.

Eroarea [(λ calculat/λ experimental) 100 — 100%] maximă este de 14% și eroarea medie, de 7,2%.

Model fizic pentru transferul de căldură prin conductivitate, într-un lichid.

Presupunînd că energia termică se transmite în mediu lichid prin conductivitate cu viteza sunetului și că moleculele au un aranjament mediu cubic, Kardos [10] a stabilit următoarea relație:

$$\lambda = w_1 \delta c_p d \qquad (2.1)$$

unde:

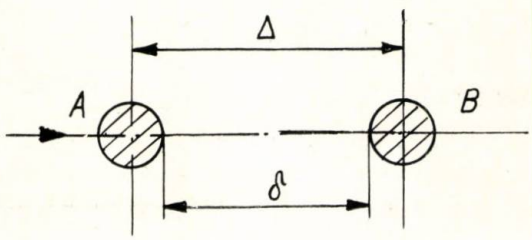


Fig. 1

w_1 este viteza sunetului în lichid, $cm.s^{-1}$;
δ — distanța minimă dintre extremitățile a două molecule învecinate în starea medie de vibrație, cm.

Ecuația (2.1) este incomodă pentru calculul conductivității termice, deoarece cuprinde două mărimi (viteza sunetului în lichid și distanța minimă dintre extremitățile a două molecule) ale căror valori nu sînt disponibile în mod curent în literatură sau prezintă mari erori de determinare.

S-a urmărit, prin dezvoltarea modelului menționat, stabilirea unei ecuații comode pentru calcul, care să prezinte și o concordanță corespunzătoare cu datele experimentale.

Se consideră două molecule A și B ale unui mediu lichid în care energia termică se transmite, prin conductivitate, de-a lungul axei care trece prin centrul moleculelor (fig. 1).

Se admite, în conformitate cu ipoteza lui Eyring, că în spațiul dintre moleculele lichidului sunetul se propagă cu aceeași viteză ca într-un gaz perfect, iar în molecule, cu o viteză foarte mare în raport cu viteza din spațiul intermolecular.

Se consideră, de asemenea, că în spațiul intermolecular sînt valabile relațiile termodinamice pentru gazul perfect.

Se poate scrie:

$$\tau_1 = \frac{w_1}{\Delta} \qquad (2.2)$$

$$\tau_g = \frac{w_g}{\delta} \qquad (2.3)$$

unde:

τ_1 este timpul în care energia termică a parcurs spațiul Δ, s;
τ_g — timpul în care energia termică a parcurs spațiul δ, s;
w_g — viteza sunetului într-un gaz perfect, $cm.s^{-1}$;
Δ — distanță dintre centrele a două molecule învecinate în starea medie de vibrație, cm.

Deoarece în mod practic:

$$\frac{\tau_g}{\tau_1} = 1 \qquad (2.4)$$

din ecuațiile (2.2), (2.3) și (2.4) rezultă:

$$\frac{\tau_g}{\tau_1} = \frac{\frac{w_g}{\delta}}{\frac{w_1}{\Delta}} = 1$$

sau:

$$\frac{w_1}{w_g} = \frac{\Delta}{\delta} \qquad (2.5)$$

În conformitate cu teoria cinetică a gazelor, viteza sunetului într-un gaz perfect (8) este:

$$w_g = \left(\frac{R_0 T c_p}{M c_v}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2.6)$$

unde:

R_0 este constanta gazelor perfecte, $R_0 = 8{,}3153 \cdot 10^7$ $erg \cdot mol^{-1} \cdot grd^{-1}$;

Tabela 2

VERIFICAREA ECUAȚIEI (2.14)

Nr.	Lichid	t,°C	d	c_p	$\lambda \cdot 10^6$ calc.	$\lambda \cdot 10^6$ exp.	Eroarea, %
1	Acetonă	0	0,820	0,520	427	416 [11]	+2,6
2	Acid acetic	30	1,061	0,496	507	452 [12]	+12,2
3	Apă	5	1,000	1,000	1179	1360 [12]	−13,3
4	Benzen	5	0,887	0,438	363	364 [13]	−0,3
5	Brometil	12	1,470	0,210	237	247 [12]	−4,0
6	Cloroform	12	1,511	0,227	255	286 [12]	−10,8
7	*n*-Heptan	5	0,700	0,485	326	337 [12]	−3,3
8	*n*-Hexan	4	0,659	0,527	349	364 [12]	−4,1
9	*n*-Octan	4	0,720	0,505	337	375 [12]	−10,1
10	Sulfură de carbon	0	1,276	0,239	258	267 [12]	−3,4
11	Tetraclormetan	0	1,612	0,202	221	250 [13]	−11,6
12	Toluen	0	0,871	0,430	338	336 [13]	+0,6

T — temperatura absolută, °K;
c_v — căldura specifică la volum constant, cal · $g^{-1} \cdot grd^{-1}$.

Înlocuind în ecuația (2.5) pe w_g cu valoarea sa din ecuația (2.6), rezultă:

$$\frac{w_1}{\left(\frac{R_o T c_p}{M c_v}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\Delta}{\delta}$$

sau:

$$w_1 = \left(\frac{R_o T c_p}{M c_v}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta}{\delta} \qquad (2.7)$$

Din relațiile termodinamice, cunoscute, pentru gazul perfect:

$$c_p^+ - c_v^+ = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R^+}{p}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R^+}{v}$$

$$pv = R^+ T$$

rezultă:

$$c_p^+ - c_v^+ = R^+ \qquad (2.8)$$

sau:

$$c_v^+ = c_p^+ - R^+$$

sau, încă:

$$c_v = c_p - \frac{R^+}{M} \qquad (2.9)$$

unde:

v este volumul gazului, $cm^3 \cdot mol^{-1}$;
p — presiunea gazului, cal. cm^{-3};
R^+ — constanta gazelor perfecte, $R^+ = 1{,}9867$ cal. $mol^{-1} \cdot grd^{-1}$;
c_v^+ — căldura specifică la volum constant, cal. $mol^{-1} \cdot grd^{-1}$;
c_p^+ — căldura specifică la presiune constantă, cal. $mol^{-1} \cdot grd^{-1}$.

Înlocuind în ecuația (2.7) pe c_v cu valoarea sa din ecuația (2.9), se obține:

$$w_1 = \left(\frac{R_o T c_p}{M\left(c_p - \frac{R^+}{M}\right)}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta}{\delta} \qquad (2.10)$$

Înlocuind în ecuația (2.1) pe w_1 cu valoarea din ecuația (2.10), rezultă:

$$\lambda = \left(\frac{R_o T c_p}{M\left(c_p - \frac{R^+}{M}\right)}\right)^{\frac{1}{2}} c_p d \Delta \qquad (2.11)$$

Deoarece s-a admis ipoteza aranjamentului mediu cubic al moleculelor, se poate scrie:

$$\Delta^3 = \frac{m}{d}$$

și:

$$m = \frac{M}{N}$$

de unde rezultă:

$$\Delta = \left(\frac{M}{Nd}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (2.12)$$

Înlocuind în ecuația (2.11) valoarea lui Δ cu cea din ecuația (2.12), se obține:

$$\lambda = R_o^{\frac{1}{2}} N^{-\frac{1}{3}} c_p^{\frac{3}{2}} d^{\frac{2}{3}} T^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{3}} \frac{1}{(Mc_p - R^+)^{\frac{1}{2}}} \qquad (2.13)$$

Deoarece:

$$R_o^{\frac{1}{2}} = (8{,}3153 \cdot 10^7)^{\frac{1}{2}} = 9{,}1188 \cdot 10^3$$

$$N^{-\frac{1}{3}} = (6{,}0228 \cdot 10^{23})^{-\frac{1}{3}} = 1{,}1841 \cdot 10^{-8}$$

$$R_o^{\frac{1}{2}} N^{-\frac{1}{3}} = 0{,}00010798$$

ecuația (2.13) devine:

$$\lambda = 0{,}00010798\, c_p^{\frac{3}{2}} d^{\frac{2}{3}} T^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{3}} \frac{1}{(Mc_p - 1{,}9867)^{\frac{1}{2}}} \qquad (2.14)$$

Ecuația (2.14) a fost verificată pentru 12 lichide cu proprietăți fizice diferite.

În tabela 2 se arată concordanța dintre valorile conductivității termice calculate cu ecuația (2.14) și valorile experimentale.

Din tabela 2 rezultă că eroarea maximă este de 13,3% și eroarea medie, de 6,4%.

Concluzii

Ecuațiile (1.3) și (2.14) pot fi folosite pentru calculul coeficientului de conductibilitate termică la lichide, atunci cînd lipsesc date experimentale.

Ele cuprind mărimi ale căror valori se găsesc cu ușurință în literatura obișnuită pentru constante fizico-chimice.

Valorile calculate cu ecuațiile (1.3) sau (2.14) concordă mulțumitor cu datele experimentale, fiind, de altfel, în limita erorilor de determinare experimentală a conductivității termice la lichide.

Bibliografie

1. Abas-Zade, K. A., Dokladi Akad. Nauk. (SSSR), **68**, nr. 4, 1949, p. 665.
2. Abas-Zade, K. A., J. Phys. Khim. **23**, 1949, p. 736.
3. Bates, K. O., Ind. Eng. Chem., **25**, 1933, p. 431.
4. Bates, K. O., Ind. Eng. Chem., **28**, 1936, p. 494.
5. Bates, K. O., Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 1 966.
6. Bates, K. O., Hazzard, G. și Palmer, G., Ind. Eng. Chem., **10**, 1938, p. 314.
7. Daniloff, J. M., J. Am. Chem. Soc., **54**, 1932, p. 1 328.
8. Glasstone, S., Laidler, K. J. și Eyring E., The Theory of Rate Processes, Mc. Graw. Hill Book Co. New-York, 1941.
9. Horrocks, T. K. și Mc Laughlin, E., Trans. Faraday Soc., **56**, 1960, p. 206.
10. Kardos, A., Forsch. Ing.-Wes., **5**, 1934, p. 14.
11. Miheev, A. M., Osnovî Teploperedaci, Gosenergoizdat, Moskva, 1949.
12. Predvoditelev, A. S., J. Phys. Khim., **22**, 1948, p. 339.
13. Riedel, L., Chem. Ing. Technik., **13**, 1951, p. 321.
14. Robert, K. J., Heat and Thermodynamics, London, 1951.
15. Saksena, M. P. Harminder. Ind. Eng. Chem. Fundam., **13**, nr. 3, 1974, p. 245.
16. Schmidt, E. și Sellschopp, W., Forsch. Ing.-Wes., **3**, 1932, p. 277.
17. Skuratov, S. M., Kolesov, V. P. și Vorobiev, A. F., Termohimia, II, Izd. Mosk. Univ., 1966.
18. Smith, D. F. J., Ind. Eng. Chem., **22**, 1930, p. 1 246.
19. Smith, D. F. J., Ind. Eng. Chem., **23**, 1931, p. 416.
20. Smith, D. F. J., Trans. Am. Mech. Engrs., **58**, 1936, p. 719.
21. Timrot, D. L. și Vargaftik, N. B., J. Tech. Phys, **10**, 1940 p. 106.

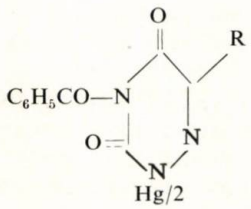
brevete

SĂRURI DE MERCUR ALE 3-ACIL-5-ACIL-(ALCHIL)-TIO-6-AZAURACILULUI ȘI UN PROCEDEU DE PREPARARE A LOR

BREVET NR. 54530

Invenția se referă la noi derivați din clasa 3-acil-6-azauracilului, în special la obținerea sărurilor de mercur ale 3-acil-5-acil-tio-6-azauracilului și 3-acil-5-alchil-tio-6-azauracilului, precum și la un procedeu pentru obținerea acestora.

Conform invenției, sărurile au formula generală:



în care R poate fi un acil-tio(acetil, benzoil), un alchil-tio, radicalul alchil avînd 1—6 atomi de carbon, sau un rest aril-tio, în care radicalul aril poate fi fenil sau fenil substituit.

Procedeul pentru prepararea acestor derivați, conform invenției, se caracterizează prin faptul că se tratează 3-acil-5-acil-(alchil)-tio-6-azauracilul cu acetat de mercur, în mediu alcoolic, la temperatura de 40—50°C.

Invenția are avantajul că prezintă un procedeu pentru prepararea unor substanțe noi, care pot servi la sinteza N-glicozidelor.

Autori:
chim. Carol Cristescu
chim. Marcela Lăzărescu

Titular:
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, București

Dosar nr.: 58.621
Data înregistrării: 24.12.1968
Data publicării: 25.06.1973

Int. cl.: C 07d 55/00
Cl.: 12p, 10/05
C.Z.U.: 547.874

PROCEDEU PENTRU POLIMERIZAREA CLORURII DE VINIL ÎN SUSPENSIE

BREVET NR. 55821

Invenția se referă la un procedeu de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie apoasă, în scopul obținerii unui polimer care să poată fi amestecat rapid cu cantități mari de plastifiant.

Procedeele cunoscute prezintă dezavantajul că polimerul format are porozitate mare, respectiv densitate în vrac mică, și necesită un volum specific de depozitare mare; de asemenea productivitatea mașinilor de prelucrat, este mică întrucît dozarea polimerului se face volumetric.

Conform invenției, prin procedeul propus se realizează formarea granulelor de polimer înainte de apariția membranei, care constituie o barieră pentru plastifiant. În felul acesta se permite o amestecare rapidă a plastifiantului cu polimerul.

Procedeul constă în prepolimerizarea clorurii de vinil pînă la o conversie în polimer cuprinsă între 2,5 și 10%, în absența agentului de suspensie, sau în prezența unei părți reprezentînd 70—90% din faza apoasă. Urmează apoi faza de polimerizare, realizată fie prin introducerea agentului de suspensie în mediul de reacție, sub forma unei soluții apoase, diluate, fie prin completarea restului de fază apoasă: monomer de aproximativ 2/1, polimerizarea decurgînd în modul cunoscut pînă la desăvîrșirea reacției.

Autori:
ing. Corneliu Todereanu
ing. Petru Glück
ing. Nicolae Boicescu
ing. Ioan Szabo
chim. Radu Negrețu

Titular:
Grupul industrial de chimie, Rîmnicu-Vîlcea

Dosar nr.: 63767
Data înregistrării: 29.06.1970
Data publicării: 25.07.1973

Int. cl.: C 08 f 3/30
Cl.: 39 c, 25/01
C.Z.U.: 678.7

▲ ▲ ▲

FRANCISC A. GOTHARD

Studiul echilibrelor lichid-vapori pe baza proprietăților de exces

Calculul coeficienților de activitate din călduri de amestecare

Cercetările care urmăresc perfecționarea tehnicii experimentale și de calcul al echilibrelor lichid-vapori au drept scop reducerea efortului experimental și micșorarea influenței erorilor experimentale, odată cu mărirea preciziei și a gradului de generalitate a calculelor. Toate metodele de studiu și de calcul cunoscute sînt afectate încă de numeroase surse de erori, mai ales de natură analitică, sau sînt provocate de nerealizarea stării de echilibru în aparatura experimentală.

Una dintre posibilitățile prin care se poate întrevedea înlăturarea acestor dificultăți constă în calculul indirect al coeficienților de activitate din călduri de amestecare [1]. Această metodă se bazează pe observația că pentru numeroase sisteme binare, formate mai ales din hidrocarburi, logaritmul coeficienților de activitate la diluții infinite este aproximativ invers proporțional cu pătratul temperaturii absolute:

$$T^2 \cdot \lg \gamma_i^0 = C \tag{1}$$

Ținînd seama că din expresia excesului de energie liberă:

$$g^e = RT \Sigma x_i \cdot \ln \gamma_i \tag{2}$$

și din ecuația (1) rezultă, la diluții infinite:

$$\frac{\partial (g^e)_i^0}{\partial T} = 2{,}303 \cdot R \cdot \lg \gamma_i^0 = \frac{2{,}303 \cdot R \cdot C}{T^2} \tag{3}$$

aplicarea ecuației Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{\partial (g^e/T)}{\partial T} = -\frac{h^e}{T^2} \tag{4}$$

duce la expresia:

$$\frac{2.2{,}303.R.C}{T^3} = \frac{(h^e)_i^0}{T^2} \tag{5}$$

Eliminînd constanta C din ecuațiile (1) și (5), rezultă:

$$\lg \gamma_i^0 = \frac{(h^e)_i^0}{2.2{,}303.R.T} \tag{6}$$

relație care permite calcularea coeficienților de activitate din căldurile de amestecare la diluții infinite.

Deoarece logaritmii coeficienților de activitate la diluții infinite sînt parametrii A și B, în ecuațiile pentru coeficienții de activitate cu doi parametri de ordinul 3, derivabile din dezvoltarea W o h l [4], asemenea ecuații, de exemplu cea de tip van Laar:

$$\lg \gamma_i = \frac{A}{\left(1 + \frac{A \cdot x_1}{B \cdot x_2}\right)^2} \tag{7}$$

poate fi scrisă sub forma:

$$T \cdot \lg \gamma_i^0 = \frac{(h^e)_1^0}{9{,}149 \left[1 + \frac{(h^e)_1^0 \cdot x_1}{(h^e)_2^0 \cdot x_2}\right]^2} \tag{8}$$

Variația coeficienților de activitate în funcție de temperatură, exprimată prin relația (1), duce, deci, la funcția de temperatură cunoscută din ecuația van Laar (8), dacă parametrii din această ecuație reprezintă căldurile de amestecare molare la diluții infinite.

Folosirea relației (6), deduse pentru calculul coeficienților de activitate la diluții infinite din călduri de amestecare, este exemplificată în cazul sistemelor benzen—ciclohexan, *n*-hexan—benzen și *n*-heptan—toluen. În tabelele 1, *a*, *b*, *c* sînt sintetizate valorile căldurilor de amestecare molare la diluție infinită folosite în calcul, logaritmii coeficienților de activitate calculați pe baza relației (6) și valorile corespunzătoare din literatură. Valorile $(h^e)_i^0$ corespunzătoare punctelor normale de fierbere s-au obținut din valorile reproduse în tabele prin extrapolare liniară.

Căldurile de amestecare la diluții infinite necesare au fost calculate folosind date experimentale [7], corelate cu ajutorul ecuației:

$$h^e = x_1 \cdot x_2 \left[(h^e)_2^0 \cdot x_1 + (h^e)_1^0 \cdot x_2\right] \tag{10}$$

Se constată o concordanță satisfăcătoare între datele experimentale și cele calculate. Deși generalizarea acestei metode necesită verificări pe un număr mare de date experimentale, pentru precizarea domeniului de aplicabilitate, merită să fie subliniate avantajele ei, care justifică cercetările respective. Avantajul principal constă în înlocuirea analizei ca mijloc experimental în studiul proprietăților amestecurilor, cu măsurarea efectului termic al „sintezei" amestecului din componenți și evitarea măsurătorilor în starea de echilibru bifazic, greu de realizat experimental.

Tabela 1

CĂLDURI DE AMESTECARE FOLOSITE ŞI COEFICIENŢI DE ACTIVITATE CALCULAŢI CU AJUTORUL ECUAŢIEI (6)

a. Sistemul benzen — ciclohexan

Componenţi	*i*	Călduri de amestecare molare la diluţii infinite pentru				$\lg\gamma_i^0$ calculat	$\lg\gamma_i^0$ din date experimentale
		25°C	50°C	80,6°C	80,7°C		
Benzen	1	727	664	558		0,171	0,146
Ciclohexan	2	809	750		677	0,208	0,164
Sursa datelor		Lundberg [7]		Extrapolare liniară			Nagata [8]

b. Sistemul *n*-hexan — benzen

Componenţi	*i*	Călduri de amestecare molare la diluţii infinite pentru				$\lg\gamma_i^0$ calculat	$\lg\gamma_i^0$ din date experimentale	
		20°C	50°C	80°C	68°C			
n-Hexan	1	973	850	661		0,2046	0,201	0,204
Benzen	2	660	590		533	0,1708	0,143	0,167
Sursa datelor		Lundberg [7]	Date exp. proprii	Extrapolare liniară			Prabhu van Winkle [9]	Gothard Minea [2]

c. Sistemul *n*-heptan — toluen

Componenţi	*i*	Călduri de amestecare molare la diluţii infinite pentru				$\lg\gamma_i^0$ calculat	$\lg\gamma_i^0$ din date experimentale	
		25°C	50°C	110°C	98°C			
n-Heptan	1	445	429	391		0,1116	0,114	0,107
Toluen	2	616	578		502	0,1471	0,135	0,133
Sursa datelor		Lundberg [7]		Extrapolare liniară			Hipkin, Myers [5]	Gothard şi colab. [3]

Concluzii

În cazul sistemelor pentru care logaritmul coeficienţilor de activitate la diluţii infinite variază invers proporţional cu pătratul temperaturii absolute, se pot deduce relaţii simple care permit calcularea coeficienţilor de activitate din căldurile de amestecare. Datele de echilibru calculate cu ajutorul acestor relaţii pentru sistemele ciclohexan — benzen şi *n*-heptan — toluen şi *n*-hexan — benzen, sînt în concordanţă satisfăcătoare cu datele experimentale.

Înlocuirea parametrilor din ecuaţia van Laar cu căldurile de amestecare la diluţii infinite pe baza relaţiei deduse dintre coeficienţii de activitate şi căldurile de amestecare, duce la introducerea funcţiei de temperatură cunoscute în ecuaţia van Laar de forma $T \cdot \lg \gamma_i = f(x_i)$. Aplicarea metodei necesită cercetări aprofundate, care sînt justificate de avantajele previzibile.

Ulterior această metodă a fost aplicată de mai mulţi cercetători [10, 11, 12], devenind una din căile noi prin care se pot obţine date fundamentale în cazul în care nu se pot aplica alte metode.

Notaţii

A, B — parametri în ecuaţiile coeficienţilor de activitate;
C — constantă, definită prin ecuaţia (1);
g^e — excesul de energie liberă molară Gibbs, cal/mol;
$(g^e)_i^0$ — excesul de energie liberă molară la diluţia infinită a componentului i, cal/mol;
h^e — căldura de amestecare, cal/mol;
$(h^e)_i^0$ — căldura de amestecare molară la diluţia infinită a componentului i, cal/mol;
R — constanta gazelor, cal/mol°C;
T — temperatura absolută, °K;
x_i — concentraţia componentului i în amestecul lichid, fr. mol.;
γ_i — coeficientul de activitate al componentului i;
γ_i^0 — coeficientul de activitate la diluţia infinită a componentului i.

Bibliografie

1. Gothard, F., Studiul echilibrelor lichid-vapori pe baza proprietăţilor de exces. Calculul coeficienţilor de activitate din călduri de amestecare. Comunicare la a 13-a Sesiune ştiinţifică a Institutului politehnic din Bucureşti, mai 1970.
2. Gothard, F. şi Minea, I., Rev. Chim. **11**, nr. 12, 1960, p. 702.
3. Gothard, F., Minea, I. şi Russu, R., Lucrările Institutului „PETROCHIM" Ploieşti, 1963, p. 113.
4. Hala, E., Pick, I., Fried, V. şi Vilim, O., Vapour-Liquid Equilibrium, **II**, Ed. Pergamon, New York, 1967.
5. Hipkin, H. G. şi Myers, H. S., Ind. Eng. Chem. **46**, 1954, p. 2 524.
6. Holmes, J. W. şi van Winkle, M., J. Chem. Eng. Data **14**, 1969, p. 310
7. Lundberg, G. W., J. Chem. Eng. Data **9**, 1964, p. 193.
8. Nagata, I., J. Chem. Eng. Data **7**, 1962, p. 461.
9. Prabhu, P. S. şi van Winkle, M., J. Chem. Eng. Data **8**, 1963, p. 210.
10. Duran, J. L., Kaliguine, S. Canad. J. Chem. Eng. **49**, 1971, p. 278.
11. Hans, R. L., Gupta, A. G., Christensen, J. J. I.E.C. Fundam. **10**, caiet 3, 1971, p. 504.
12. Kaliaguine, S., Ramalko, R. S. Canad. J. Chem. Eng. **50**, caiet 2, 1972, p. 139.

▲ ▲ ▲

RODICA VÎLCU
ZOE CENUȘE

Aspecte ale corelației energie liberă de exces Gibbs—entalpie de exces

Energia liberă de exces Gibbs ΔG^E și entalpia de exces ΔH^E sînt corelate prin ecuația de tip Gibbs — Helmholtz:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G^E}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H^E}{T^2} \tag{1}$$

ceea ce permite să se abordeze două probleme:

1. Evaluarea entalpiei de exces din valori ale energiei libere de exces, problemă puțin interesantă, datorită faptului că ΔH^E se poate determina direct prin măsurători calorimetrice.

2. Evaluarea energiei libere de exces din entalpiile de exces, respectiv calcularea coeficienților de activitate care se obțin din energiile libere de exces pe baza relației:

$$\Delta \overline{G}_i^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \tag{2}$$

folosind, deci, în ultimă instanță, călduri de amestecare, ușor accesibile experimental.

S-au făcut mai multe încercări în această direcție [2—5,7], dar se pare că nu s-au găsit încă soluții general valabile, care să permită calcularea coeficienților de activitate numai din măsurători ale entalpiilor de amestecare, indiferent de natura chimică a componenților.

În domeniul sistemelor binare formate din hidrocarburi, s-au obținut, totuși, progrese remarcabile. În această lucrare sînt analizate metodele adaptate folosirii în calculul coeficienților de activitate a ecuațiilor derivate din dezvoltarea W o h l [6], în comparație cu rezultatul tratării clasice a corelației energie liberă de exces entalpie de exces.

Dacă se admite o variație liniară a capacităților calorice de exces în funcție de temperatură:

$$\overline{C}_i - C_i^0 = a + b.T \tag{3}$$

din relațiile (1) și (2) rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[-RT^2\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)\right]_{P,x} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\overline{H}_i - H_i^0\right) = \overline{C}_i - C_i^0 = a + b.T \tag{4}$$

de unde, prin integrare, se obține o ecuație de forma:

$$\ln \gamma_i = A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3 \cdot \ln T + A_4 \cdot T \tag{5}$$

exprimînd variația coeficienților de activitate cu temperatura în domeniul în care este valabilă ecuația (3). Ecuația conține două constante care se pot calcula din capacități calorice de exces și două constante care trebuie determinate din valorile coeficienților de activitate, fiind necesare valori la cel puțin două temperaturi.

Pentru calcularea coeficienților de activitate sau a parametrilor în ecuațiile pentru coeficienți de activitate, în cazul ecuațiilor ce se deduc din dezvoltarea W o h l [6], se folosește faptul că în cazul acestora parametrii A_{ij} sînt logaritmii coeficienților de activitate la diluții infinite și, deci:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i^o}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial A_{ij}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H_i^{E0}}{2{,}3RT^2} \tag{6}$$

Dacă se admite o variație liniară, în funcție de temperatură, a entalpiei de exces la diluții infinite, deci:

$$\Delta H_i^{E0} = a_i + b_i \cdot T \tag{7}$$

rezultă, prin integrarea ecuației (6), expresia:

$$\lg \gamma_i^o = A_{ij} = \frac{a_i}{2{,}3RT} - \frac{b_i}{R} \lg T + c_i \tag{8}$$

unde constantele a_i și b_i se obțin din determinări ale căldurii de amestecare și extrapolarea datelor la diluții infinite, la cel puțin două temperaturi. În acest caz este necesară o singură constantă de integrare, c_i, care se calculează dintr-o valoare particulară a parametrilor A_{ij}, de exemplu dintr-o izotermă lichid-vapori.

În cazul unor sisteme formate din hidrocarburi, s-au putut deduce relații care evită și folosirea constantei de integrare, c_i. Astfel, L i e b e r m a n n și F r i e d [2] au arătat, pe baza teoriei soluțiilor regulare a lui S c a t c h a r d și H i l d e b r a n d [10], că, pentru sisteme formate din hidrocarburi, raportul dintre entalpia de exces și energia liberă de exces tinde la diluții infinite cu bună aproximație spre valoarea 2:

$$\lim_{\substack{x_1 \to o \\ x_2 \to o}} \left(\frac{\Delta H^E}{\Delta G^E}\right) \to 2 \tag{9}$$

Această concluzie este confirmată de lucrările lui Kuhn și Massini [9] și de calculele efectuate de Kohler [8] pe baza teoriei celulare. În tabela 1 sînt reproduse cîteva valori $\Delta H^E/\Delta G^E$ pentru sisteme formate din hidrocarburi.

Tabela 1

Sistemul		$(\Delta H^E/\Delta G^E)_{x_1=0}$	$(\Delta H^E/\Delta G^E)_{x_2=0}$
(1)	(2)		
Ciclopentan	Benzen	2,4	1,8
n-Hexan	Benzen	2,1	2,1
Ciclohexan	Benzen	2,1	2,4
n-Heptan	Benzen	2,2	2,4
Ciclohexan	Toluen	1,9	1,9
n-Heptan	Toluen	2,1	3,0
Valoare medie		1,96	

Pentru deducerea unor relații între căldurile de amestecare și parametrii, din ecuațiile coeficienților de activitate derivate din dezvoltarea Wohl, Gothard și colaboratorii au pornit de la observația că, pentru numeroase sisteme formate din hidrocarburi, variația coeficienților de activitate la diluții infinite în funcție de temperatură poate fi exprimată prin relația [3, 4]:

$$T^{n_i} \cdot \lg \gamma_i^o = A_{ij}^* \tag{10}$$

în care A_{ij}^* este o constantă. Aplicînd relațiile (1) și (2) rezultă, în acest caz:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G_i^{Eo}}{RT}\right)_P = 2{,}3\,\frac{\mathrm{d}\lg\gamma_i^o}{\mathrm{d}T} = -2{,}3\,n_i\,\frac{A_{ij}^*}{T^{n_i+1}} = -\frac{\Delta H_i^{Eo}}{RT^2} \tag{11}$$

Din această relație se obțin ecuațiile pentru calcularea parametrilor A_{ij}^*, noi parametri independenți de temperatură, în ecuațiile coeficienților de activitate:

$$A_{ij}^* = \frac{\Delta H_i^{Eo} \cdot T^{n_i-1}}{2{,}3 \cdot n_i \cdot R} \tag{12}$$

Deoarece:

$$\Delta G_i^{Eo} = \frac{2{,}3RA_{ij}^*}{T^{n_i-1}} \tag{13}$$

rezultă:

$$\frac{\Delta H_i^{Eo}}{\Delta G_i^{Eo}} = n_i \tag{14}$$

și, deci, exponentul n_i are semnificația fizică a raportului dintre entalpia de exces și energia liberă de exces la diluții infinite [4] și poate fi calculat din căldurile de amestecare sau coeficienții de activitate la diluții infinite, dacă acestea se cunosc la cel puțin după temperaturi, T' și T'', folosind relațiile:

$$n_i = \frac{\lg\lg\left(\gamma_i^o\right)_{T'} - \lg\lg\left(\gamma_i^o\right)_{T''}}{\lg T'' - \lg T'} = \frac{\lg\left(\Delta H_i^{Eo}\right)_{T'} - \lg\left(\Delta H_i^{Eo}\right)_{T''}}{\lg T'' - \lg T'} + 1 \tag{15}$$

După cum rezultă din analiza performanțelor acestor relații [4], concordanța cu valorile calculate din date experimentale a coeficienților de activitate la diluții infinite, calculate din călduri de amestecare, este foarte bună. Ecuațiile stabilite reflectă bine și variația cu temperatura a coeficienților de activitate.

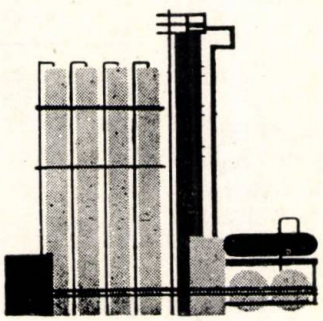
Concluzii

1. Se constată că s-au făcut progrese remarcabile în domeniul calculului coeficienților de activitate din călduri de amestecare, pentru sisteme formate din componenți nepolari.

2. În cazul sistemelor formate din substanțe polare sau din componenți polari și nepolari, asemenea metode nu au putut fi aplicate deocamdată, dar avantajele evidente ale calculului echilibrelor lichid-vapori din călduri de amestecare [3—5] justifică cercetările în continuare în acest domeniu.

Bibliografie

1. Bruin, S. Ind. Eng. Fundam. **9**. 1970, p. 305.
2. Fried, I. și Liebermann, H. Ind. Eng. Chem. Fundam. **11**, nr. 3, 1972, p. 350, 354
3. Gothard, F. A., Studiul echilibrelor lichid-vapori pe baza proprietăților de exces. Nota I. Comunicare la Institutul politehnic-București, mai, 1970
4. Gothard, F. A. și Breban, D. Chemische Technik, **26**, nr 8, 1974, p. 487.
5. Gothard, F. A., Panaitescu, G., și Breban, D., Brevet R.S.R. 67565, 1971
6. Hala, E., Pik, J., Fried, V. și Vilim, O., Vapour-Liquid Equilibria, Ed. LI-a, Pergamon Press, Oxford, 1967.
7. Hanks, K. C., Gupta, A. G. și Christensen, J. J. Ind. Eng. Chem. Fundam. **10**, nr. 3, 1971, p. 504
8. Kohler, K., Chemische Technik, **18**, nr. 5, 1966, p. 272
9. Kuhn, W. și Massini, P., Helv. Chim. Acta, **33**, 1956, p. 737.
10. Scott, R. L.: „Solubility of Nonelectrolytes", New-York, 1964.



ION A. ATANASIU
MARIA NEAȚĂ-BĂLESCU

Reacții redox pe grafit*
V. Sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+}

D.C. 542.91.93

The studies carried out on the basis of the current — potential representations obtained by the potentiostatic technique concern the behaviour of the redox Ce^{4+}/Ce^{3+} system on spectral graphite electrode. The experimental results show that the system behaves reversibly on this type of electrodes (in sulphuric acid medium, at concentrations of the reactant species $> 10^{-3}$ equiv. g/l).

Reacția de transfer de sarcină pentru sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+} corespunde unui proces simplu:

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+} \qquad (1)$$

care reprezintă însăși reacția globală. Această remarcă a fost făcută pentru prima dată de Vetter [1], pe baza măsurătorilor de polarizare pe electrod de platină, în mediu de acid sulfuric și la diferite concentrații ale celor două specii reactante. Procesul este prezentat ca fiind controlat atît de supratensiunea de transfer, cît și de cea de difuziune, preponderența celor două tipuri de polarizare depinzînd de regimul de lucru și, în special, de concentrațiile ionilor Ce^{4+} și Ce^{3+}. Rezultate similare au fost obținute separat de către Petrocelli și Paoulucci [2] și Lewartovich [3].

În studierea procesului redox $Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$ pot apărea unele complicații determinate de suprapunerea peste reacția de oxidare: $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$, a reacției de degajare a oxigenului (potențialul-standard al sistemului Ce^{4+}/Ce^{3+} este situat în apropierea potențialului de degajare a oxigenului, și anume: + 1250 mV/e.n.h.) [4].

Zegjda și colaboratorii [5], efectuînd studii privind potențialele staționare ale sistemului Ce^{4+}/Ce^{3+} în mediu de acid acetic, au găsit că acestea devin mai puțin electropozitive cu cît crește cantitatea de CH_3COOH în soluție.

Galus și Adams [6], studiind comportarea acestui sistem pe electrozi tip disc rotativ de platină și carbon pastă, în medii sulfurice și clorhidrice, au găsit că acesta prezintă o constantă de viteză, $k_s \simeq 10^{-4}$ cm/s, pe ambii electrozi, în acord cu datele prezentate de Vetter [7].

Metoda experimentală

Cercetările au fost efectuate pe baza măsurătorilor de polarizare (curent-potențial) conduse în regim potențiostatic, prin variația potențialului în trepte de 10 mV și citirea curentului la 1 sau 2 min de la fixarea potențialului. Studiile au fost realizate comparativ pe electrozi din grafit spectral și platină lucioasă, în regim hidrodinamic staționar.

Celula de electroliză, fixarea și pretratarea electrozilor au fost prezentate anterior [8]. Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul unui potențiostat tip PS 2.

Pentru studiu s-au folosit soluții de diferite concentrații în Ce^{4+} și Ce^{3+} (mai mici de 10^{-1} echiv. g/l), în mediu de acid sulfuric, conform tabelei 1. Temperatura de lucru a fost de 25 ± 1°C.

Prelucrarea soluțiilor înainte de electroliză s-a efectuat conform celor descrise în [8].

Date experimentale

Examinarea rezultatelor experimentale privind comportarea sistemului Ce^{4+}/Ce^{3+}, pe electrod din grafit spectral, arată că reacția anodică ($Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$) depinde numai de concentrația ionilor Ce^{3+} și nu este influențată de concentrația Ce^{4+}. Figura 1, care redă caracteristicile de polarizare în coordonate E — log i, relevă proporționalitatea între curentul-limită anodic și concentrația Ce^{3+} și invariabilitatea acestuia cu concentrația Ce^{4+}.

Pe de altă parte, reacția catodică ($Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$) depinde numai de concentrația ionilor Ce^{4+}, fără a fi influențată de concentrația ionilor Ce^{3+} (fig. 2).

Reprezentările din figurile 1 și 2 au permis, de asemenea, determinarea potențialelor staționare (de

Tabela 1

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR FOLOSITE PENTRU STUDIUL SISTEMULUI Ce^{4+}/Ce^{3+} PE ELECTROZI DE GRAFIT

Sol. nr.	Conc. Ce^{4+} echiv. g/l	Conc. Ce^{3+} echiv. g/l	Electrolit	$C_{Ce^{4+}}/C_{Ce^{3+}}$
1	10^{-1}	10^{-1}	H_2SO_4	1
2	10^{-2}	10^{-1}	H_2SO_4	10^{-1}
3	10^{-1}	10^{-2}	H_2SO_4	10
4	10^{-2}	10^{-2}	H_2SO_4	1
5	10^{-3}	10^{-2}	H_2SO_4	10^{-1}
6	—	—	H_2SO_4	—

* Nota IV, Rev. chim., **26**, nr. 1, 1975.

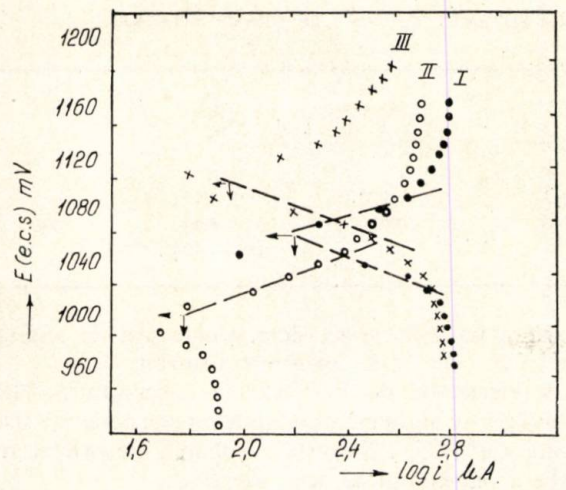


Fig. 1. Curbe de polarizare E — log i pentru sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+} pe grafit:
— soluții: I ● — 1; II (○) — 2; III (x) — 3 (tabela 1);
— timp de înregistrare: 2 min.

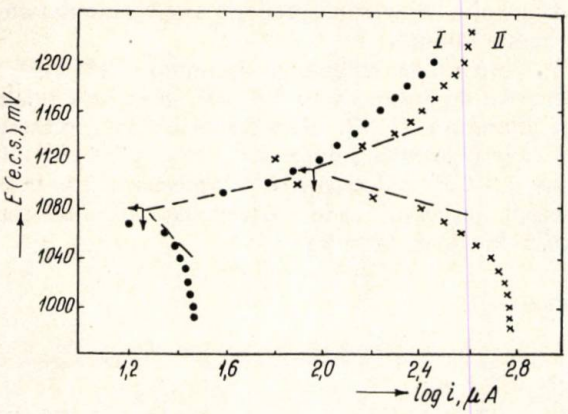


Fig. 2. Curbe de polarizare E — log i pentru sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+} pe grafit:
— soluții: I (●) 4; II (x) — 3 (tabela 1);
— timp de înregistrare: 2 min.

echilibru) și a curentului de schimb, corespunzătoare sistemului Ce^{4+}/Ce^{3+}, pe grafit spectral (prin metoda uzuală a intersecției tangentelor la curbele anodică și catodică). Valorile acestora sînt prezentate în tabela 2.

Figura 3, care redă dependența semilogaritmică E_{rev}—log $C_{Ce^{4+}}/C_{Ce^{3+}}$ pe grafit spectral, arată concordanța acestor potențiale cu ecuația Nernst ($\Delta E/\Delta \log C_{Ce^{4+}}/C_{Ce^{3+}} \simeq 60$ mV).

Concluziile relevate privind comportarea sistemului Ce^{4+}/Ce^{3+} pe grafit spectral sînt valabile, după cum se observă, numai pentru concentrații ale speciilor Ce^{4+} și Ce^{3+} mai mari de 10^{-3} echiv. g/l. La concentrații mai mici (soluția nr. 5), potențialele staționare măsurate pe grafit nu mai corespund potențialelor de echilibru ale sistemului Ce^{4+}/Ce^{3+}, ceea ce face să se presupună că, în acest caz, oxigenul adsorbit pe electrod joacă un rol însemnat la definirea potențialului. Pe de altă parte, în aceste condiții, procesul de oxidoreducere $Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$, pe grafit, nu este redat clar nici pe curbele curent-potențial. Astfel, examinarea figurii 4 arată că procesul de oxidare $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$, pe grafit spectral, nu se poate distinge clar pentru soluții mai diluate de 10^{-3} echiv. g/l, datorită suprapunerii cu reacția de degajare a oxigenului.

Pe electrodul de Pt, însă, chiar la concentrații mici ale celor două specii (soluția nr. 5), potențialele sta-

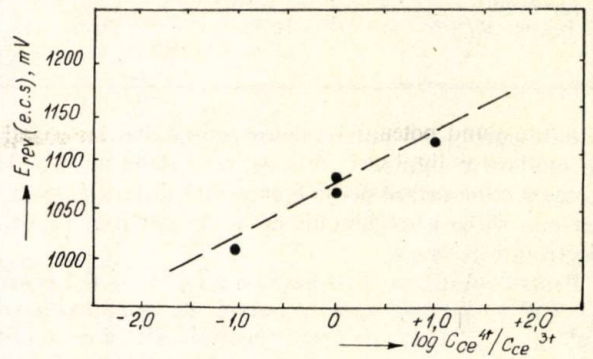


Fig. 3. Dependența E_{rev} — log $C_{Ce^{4+}}/C_{Ce^{3+}}$ pentru sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+} pe grafit spectral.

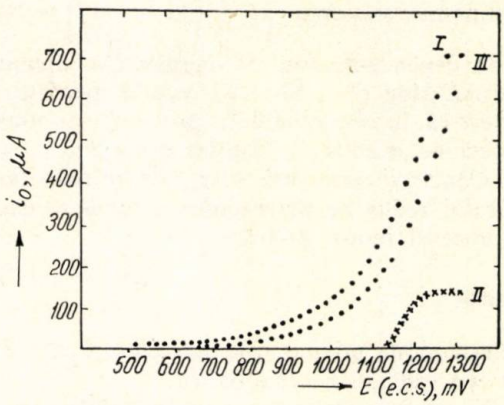


Fig. 4. Curbe de polarizare E — i pe grafit și Pt, caracteristice sistemului Ce^{4+}/Ce^{3+}, la concentrații: Ce^{4+} — 10^{-3} echiv. g/l + Ce^{3+} — 10^{-2} echiv. g/l:
I — grafit; II — Pt; III — grafit (sol. indiferentă H_2SO_4 2 N);
timp de înregistrare: 1 min.

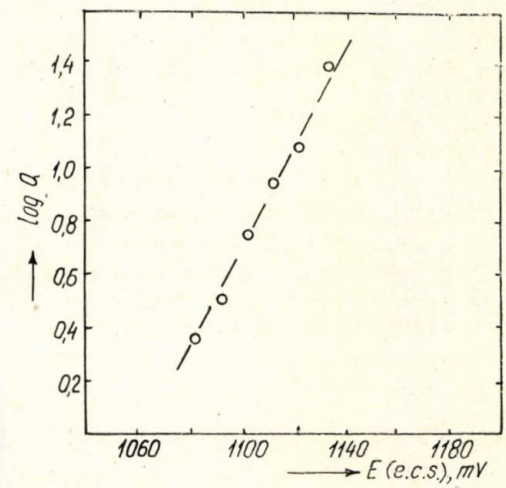


Fig. 5. Reprezentarea E — log Q, pentru sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+} pe grafit:
— soluție: Ce^{4+} — 0,1 echiv. g/l + Ce^{3+} — 0,1 echiv. g/l;
— timp de înregistrare: 2 min.

Tabela 2

CURENȚII DE SCHIMB ȘI POTENȚIALELE STAȚIONARE PENTRU SISTEMUL Ce^{4+}/Ce^{3+} PE GRAFIT SPECTRAL

Sol. nr.	1	2	3	4	5	6
$C_{Ce^{4+}}/C_{Ce^{3+}}$	1	10^{-1}	10	1	10^{-1}	—
i_0, A/cm^2	$5{,}4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	—	—
E_{rev}/e.c.s., mV	1070	1010	1120	1080	500 (1115/Pt)	400

ționare corespund potențialelor reversibile, iar reacția de oxidare a ionilor Ce^{3+} este bine definită (fig. 4). Această comportare poate fi explicată datorită adsorbției mai slabe a oxigenului pe acest electrod, față de electrodul de grafit.

Pentru soluția nr. 1 (0,1 echiv. g/l Ce^{4+} + 0,1 echiv. g/l Ce^{3+}), pentru care procesul de oxidoreducere $Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$, pe grafit spectral, este bine definit, s-a efectuat și reprezentarea în coordonate E — log Q, cu introducerea corecției de difuziune, avînd în vedere că înregistrările au fost realizate în condiții hidrodinamice staționare $\left[Q = \left(1 - \frac{i}{i_{La}}\right) \Big/ \left(1 - \frac{i}{i_{Lc}}\right)\right]$. Această dependență (fig. 5) reprezintă o dreaptă cu panta $\Delta E/\Delta \log Q \simeq 60$ mV, ceea ce permite să se aprecieze că, în condițiile date, procesul este controlat de difuziune, reacția de transfer decurgînd cu viteză mare. Concluzii certe, însă, nu se pot formula datorită numărului redus de determinări care să evidențieze clar procesul redox studiat.

Concluzii

Determinările privind sistemul redox Ce^{4+}/Ce^{3+} pe grafit spectral arată următoarele:

1. Potențialele staționare care se stabilesc pe acest electrod sînt potențiale reversibile numai la concentrații ale ionilor Ce^{4+} și Ce^{3+} mai mari de 10^{-3} moli/l. La concentrații $< 10^{-3}$ echiv. g/l, pe electrod se realizează potențiale mixte, determinate atît de sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+}, cît și de oxigenul adsorbit.

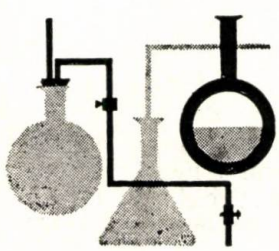
Pe electrodul de Pt, chiar la concentrații $< 10^{-3}$ echiv. g/l, se stabilesc potențialele reversibile ale sistemului Ce^{4+}/Ce^{3+}, datorită, probabil, adsorbției mai slabe a oxigenului pe acest electrod.

2. Redarea clară a procesului redox Ce^{4+}/Ce^{3+} pe electrod de grafit se poate realiza la concentrații ale speciilor reactante $> 10^{-3}$ echiv. g/l. La concentrații mai mici decît această valoare, reacția anodică $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$ este mascată de reacția de degajare a oxigenului. Pe platină procesul este bine redat chiar în aceste condiții.

3. Curenții de schimb ai sistemului Ce^{4+}/Ce^{3+} pe grafit sînt de ordinul a 10^{-4} A/cm^2, în acord cu datele din literatură [1, 4]. Reprezentările în coordonate E — log Q pentru soluția 0,1 echiv. g/l Ce^{4+} + 0,1 echiv. g/l Ce^{3+} au permis să se aprecieze că în aceste condiții procesul este determinat de difuziune ($\Delta E/\Delta$ log $Q \simeq 60$ mV).

Bibliografie

1. Vetter, K. J., Electrohimicescaia Kinetika, Moscva, 1967, p. 490
2. Petrocelli, J. P. și Paoulucci, A. A., J. Electrochem. Soc. **98**, 1951, p. 291.
3. Lewartovich, E., J. Chem. Phys., **45**, 1952, p. 564.
4. Greef, R. și Aulich, A., J. Electroanalyt. Chem. **18**, 1968, p. 295.
5. Zegjda, T. V., Lavrenova, L. G., Schulman, V. M., și Ustianțeva T. A. Electrohimia, **3**, 1970, p. 442.
6. Galus, Z. și Adams R. N. J. Phis. Chem., **67**, 1963, p. 886.
7. Vetter, K. J. Z. Phys. Chem., **196**, 1951, p. 360.
8. Atanasiu, I. A. și Neață-Bălescu, M., Rev. Chim., **23**, nr. 8, 1972, p. 473.



VALERIU V. JINESCU

Evoluția, progresele și perspectivele reologiei.I

C.D. 532.135.09

Rheology, which is now defined as the "science of deformation and flow of matter" deals with the study of the behaviour of the matter under the effect of different external strains. The author discusses the evolution, progresses and perspectivs of rheology; the rheological behaviour of the matter; the effects of the viscoelastic and elastoviscous interaction; some equations for describing the rheological behaviour of real bodies; the experimental analysis of the rheological behaviour and some consequences and applications of the rheological behaviour of elastoviscous and viscoelastic bodies. The importance of the knowledge of matter behaviour to external strains of various nature (mechanical, electrical, thermic, magnetic etc.) as well as the fact that the viscosity and elasticity influence the response of the material irrespective of the nature of the external stress, recommend rheology as an independent science which represents an important chapter of physics.

1. Evoluția, perspectivele și importanța reologiei

1.1 *Reologia și perspectivele ei probabile*

Multă vreme după ce reologia apăruse ca știință de sine stătătoare, nu s-a putut da o definiție precisă a domeniului ei de preocupări. Reologia a fost apoi inclusă în „mecanică", alături de mecanica construcțiilor, teoria elasticității, și teoria plasticității, fiind considerată o ramură nouă a mecanicii, care studiază mișcarea într-un sens mai larg. Ulterior, reologia a fost considerată doar ca știință a deformării *în timp* a materiei, produsă de diferite cauze și în diferite condiții termodinamice și fizico-chimice. Această definiție era incompletă, întrucît ea scotea din cadrul reologiei fluidele nenewtoniene, care fac parte din preocupările reologiei.

Astăzi, este aproape unanim acceptată definiția reologiei ca „știință a deformării și curgerii". Totuși, cercetările multiple efectuate în ultimul deceniu, în diferite domenii considerate clasice, s-au întrepătruns cu cercetările din reologie, și reciproc.

Preocupările și implicațiile rezultatelor acestei științe, care s-a constituit și s-a dezvoltat în ultimii 40—50 de ani, o definesc ca pe o știință interdisciplinară. Aplicarea în tehnică, de exemplu, a rezultatelor obținute în reologie duce la inginerie interdisciplinară.

Reologia a adus servicii importante științei în general, atît ca deținătoare a cheii multor rezolvări solicitate de inginerie, cît și ca știință fundamentală, în cadrul căreia s-au rezolvat o mare parte a problemelor legate de interacțiunea și organizarea la nivel molecular.

Evoluția reologiei a fost în mare parte corelată cu dezvoltarea cercetării și cu aplicațiile industriale ale materialelor macromoleculare naturale și sintetice (polimeri, cauciucuri, fibre etc.) și ale unor substanțe complexe din punct de vedere reologic, ca suspensiile, vopselele, uleiurile minerale, substanțele farmaceutice, sîngele etc. Comportarea reologică a acestor sisteme, substanțial diferite între ele, se abate puternic de la comportările clasice de solid perfect elastic și de lichid perfect vîscos.

În fapt, reologia se ocupă cu studiul comportării materiei ca urmare a unei solicitări exterioare. Natura răspunsului materiei la o solicitare exterioară depinde de natura acestei solicitări (mecanică, electrică, termică, magnetică etc.). Fenomenul fundamental care stă la baza răspunsului materiei, independent de natura solicitării exterioare, este însă același; natura răspunsului unei substanțe date va depinde de natura solicitării.

Considerată astfel, reologia — în perspectivă — nu ar mai putea fi clasificată doar ca o ramură a mecanicii. Este de presupus că ea ar putea deveni o știință independentă, de sine stătătoare, care va îngloba toate preocupările referitoare la comportarea fizică a materiei. Alături de mecanică, electricitate, electromagnetism etc., reologia poate deveni un capitol de sine stătător al fizicii materiei. Așa cum în prezent o seamă de rezultate teoretice din hidro- și aerodinamică sau din teoria elasticității reprezintă cazuri particulare pentru reologie, în perspectivă, rezultate și ale altor capitole ale fizicii vor putea deveni cazuri particulare pentru reologie.

1.2 *Evoluția și progresele reologiei*

Deși preocupări pentru fenomene care astăzi fac parte din reologie existau încă de la sfîrșitul secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea, dezvoltarea mai accentuată a reologiei a început în anii dintre cele două războaie mondiale. Ea a fost determinată de unele cerințe de ordin practic, cum ar fi: cunoașterea proprietăților vopselelor, care sînt asociate cu o bună comportare la vopsit; cunoașterea comportării în timp a materialelor (fluaj, relaxare) etc.

Fenomenul de fluaj (variația în timp a deformației la sarcină constantă), de exemplu, se accentuează cu creșterea temperaturii și a solicitării mecanice. Deoarece instalațiile energetice, unele instalații chimice etc. devin cu atît mai rentabile cu cît temperaturile și presiunile de lucru sînt mai mari, preocuparea pentru elaborarea unor oțeluri rezistente la temperaturi înalte s-a împletit cu studierea fenomenului de fluaj, a cărui neglijare la temperaturi de peste 450°C (pentru oțeluri aliate) poate avea urmări periculoase.

Dezvoltarea producției de materiale plastice, după cel de-al doilea război mondial, și utilizarea acestora în diverse domenii de activitate au necesitat, de asemenea, cercetări ale comportării lor la fluaj și relaxare.

Gradul de generalitate a reologiei se poate evidenția dacă se urmărește dezvoltarea teoriei dinamicii fluidelor. Prima etapă în dezvoltarea acestei teorii o reprezintă aproximația clasică a fluidului ideal sau perfect (fluid imaginar, considerat ca incompresibil și nevîscos). Deoarece viscozitatea este nulă, mișcarea fluidului se face fără frecare, iar eforturile unitare tangențiale sînt nule. Relațiile pentru diferite tipuri de curgere a fluidelor ideale (relativ ușor de stabilit) nu pot fi aplicate fluidelor reale, compresibile sau incompresibile (în limitele experienței), însă vîscoase. Introducerea conceptului de strat-limită de către Prandtl a permis aplicarea acestor relații în afara stratului-limită. Efectul de frecare are loc, conform ipotezei lui Prandtl, într-un strat relativ subțire adiacent suprafeței solide, denumit strat-limită. Curgerea în afara stratului-limită se consideră că se produce fără frecare, astfel încît această parte a fluidului poate fi uneori aproximată printr-un fluid „ideal".

A doua etapă în dezvoltarea teoriei dinamicii fluidelor a constat în stabilirea principiilor dinamicii fluidelor pentru cea mai simplă clasă de fluide vîscoase, și anume pentru fluidele newtoniene (ideal sau perfect vîscoase), a căror comportare la curgere se exprimă printr-o relație liniară între efortul unitar de forfecare și reopantă sau gradient de viteză și a căror viscozitate de forfecare este independentă de starea de solicitare și deformare.

A treia etapă în evoluția teoriei dinamicii fluidelor este în curs de dezvoltare. Ea face parte din reologie și a fost determinată de utilizarea industrială a unui număr mare de fluide nenewtoniene, a căror comportare reologică nu mai este caracterizată de o relație liniară între efortul unitar de forfecare și reopantă. Totodată, a apărut și preocuparea pentru stabilirea unor ecuații de stare reologică, corespunzătoare comportării fiecărui tip de fluid. Cum, în natură ca și în industrie, nu există numai substanțe pure și cum numărul corpurilor (solide și lichide) eterogene a crescut vertiginos, preocupările despre care s-a vorbit au primit o nouă valență: determinarea proprietăților reologice ale corpurilor eterogene, cum sînt suspensiile, emulsiile etc. Unii agenți poluanți, de exemplu, se află sub formă de suspensii; studiul dinamicii separării acestora presupune cunoașterea în prealabil a comportării lor reologice.

În ultimul timp a crescut foarte mult importanța materialelor a căror comportare la curgerea de forfecare simplă este nenewtoniană. Înainte de anul 1964, de exemplu, în industria chimică a S.U.A. erau implicate în procese tehnologice, în care interveneau substanțe nenewtoniene, între 12 și 15 bilioane dolari anual [1, 2]. Studiul comportării și al dinamicii substanțelor nenewtoniene permite optimizarea transportului lor prin conducte. Astfel, de exemplu, pentru a obține un cost anual minim al transportului unui debit dat de fluid nenewtonian, aflat în curgere laminară, s-au determinat relații pentru calculul diametrului optim al conductei și al temperaturii optime a fluidului [2].

Studiul efectului unor medicamente asupra organismului uman (Bisolvon etc.), ca și cercetarea comportării reologice a unor fluide biologice (sînge etc.) reprezintă, de asemenea, preocupări ale reologiei, în cadrul „bioreologiei".

Bioreologia, ca știință organizată, s-a constituit cu prilejul celui dintîi Congres de reologie (Scheveningen-Olanda, 1948), cînd a fost inventat termenul de bioreologie.

Bioreologia studiază deformarea și curgerea materiei vii și a tuturor materialelor cu semnificație biologică, derivate ale organismelor vii. Subdiviziunea cea mai importantă, mai viguroasă, a bioreologiei este hemoreologia. Pe tema bioreologiei și, mai ales, a hemoreologiei au fost organizate conferințe științifice cu caracter internațional (A. L. Capley, J. Colloid Sci., **7**, 1952, p. 323). În 1962 apare în Anglia « Biorheology. An International Journal ».

În anul 1966 ia ființă Societatea internațională de hemoreologie, cînd are loc și primul Congres internațional de hemoreologie (University of Iceland, Reykyavik). Ulterior, la a doua conferință internațională de hemoreologie de la Heidelberg (1969), Societatea de hemoreologie se transformă în Societatea internațională de bioreologie (A. L. Copley, Rheologia Acta, **12**, nr. 2, 1973, p. 5). Contribuția bioreologiei la îmbunătățirea unor tratamente medicale este relevată în următorul exemplu: prin reducerea viscozității sîngelui, este posibil tratamentul trombozelor și al tulburărilor arteriale. Astfel, prin reducerea cu aproximativ 35% a viscozității sîngelui a fost posibilă rezolvarea unor cazuri critice, mai ales cînd pacienții nu puteau fi operați sau cînd amputarea părea a fi inevitabilă.

De curînd, în cadrul reologiei s-a conturat o nouă subdiviziune: „chemoreologia" [3], care se ocupă cu cercetarea comportării reologice a unor corpuri, în prezența unor agenți chimici. S-a studiat, de exemplu, mecanismul relaxării eforturilor unitare în cauciucul natural, în prezența aerului și a azotului [3], dependența de *p*H a viscozității soluțiilor în apă ale copolimerilor vinilpiridinoxidului [4] etc.

Cercetarea comportării în timp (fluaj și relaxare) a stării solide a materiei (metale, materiale plastice, fire de sticlă etc.) a fost mult impulsionată de construcțiile aerospațiale (rachete cosmice, turbine cu gaze, motoare de avion), de energetică și de unele tehnologii ale industriei chimice, care impun astăzi funcționarea utilajelor la parametri ridicați (în special temperaturi înalte). Materialele plastice, de exemplu, utilizate adesea și ca materiale portante, manifestă fluaj important chiar și la temperatura ambiantă.

O dată cu progresul cercetărilor și cu descoperirea unor noi manifestări ale materiei, interesul și punctele

de vedere ale cercetătorilor din domeniul reologiei au început să fie divergente. Ca urmare, terminologia și metodele reologiei nu sînt, încă unitare. Această dezvoltare neunitară a condus la împărțirea cercetărilor reologice în aproximativ trei direcții [4]: cercetări pur matematice în domeniul mecanicii continuumului neliniar, cercetări fizico-chimice și cercetări inginerești (fundamentale, orientate și aplicate).

În teoria reologică, în scopul descrierii cît mai fidele a comportării corpurilor naturale și a celor artificiale (tehnice), au fost efectuate cercetări care au pornit de la considerente legate fie de microstructura, fie de structura atomo-moleculară a corpurilor. Alte cercetări au considerat comportarea macroscopică a corpurilor, adică aspectele care pot fi observate cu ușurință (elasticitate, viscozitate, vîscoelasticitate). În acest mod s-a ajuns la următoarele subdiviziuni ale teoriei privind obiectul reologiei: macroreologie, microreologie și teorii atomomoleculare ale reologiei.

Microreologia se ocupă cu studii microscopice și cu obținerea parametrilor macroscopici ca medii statistice ale parametrilor care intervin în fenomenele privite la scară microscopică. Se caută explicarea comportării macroscopice plecînd, de exemplu, de la substanțele din care este compus corpul.

Teoriile atomo-moleculare ale reologiei țin seamă de structura atomomoleculară a corpurilor și stabilesc anumite relații între parametrii reologici și cei atomomoleculari.

Macroreologia se ocupă cu studiul fenomenologic al proprietăților corpurilor și cu crearea, pe această bază, a unor teorii fenomenologice. Modelele utilizate în cadrul teoriilor fenomenologice au anumite limitări, în sensul că definesc o comportare continuă a corpurilor, care reprezintă, de fapt, medii statistice relative la comportarea corpurilor reale.

Reologia, sau știința deformării și curgerii (produse de diferite cauze, în condiții termodinamice și fizico-chimice diferite), nu se ocupă de deplasările neînsoțite de deformații, cum ar fi, de exemplu, deplasarea dintr-o poziție în alta a unui corp rigid. Ea permite calculul stării de deformare sau de eforturi unitare într-un corp la un moment dat, t, dacă parametrii acțiunii exterioare sînt cunoscuți și dacă este cunoscută istoria solicitărilor termomecanice, cărora le-a fost supus corpul. Reologia reprezintă, deci, un pas înainte în evoluția cunoașterii cît mai aprofundate a comportării materiei, în raport cu aerodinamica, hidrodinamica, teoria elasticității, teoria plasticității. În aceste din urmă capitole ale fizicii, comportarea reală a corpurilor a fost abstractizată, prin neglijarea voită a proprietăților secundare și prin păstrarea celor considerate fundamentale (elasticitatea în teoria elasticității, viscozitatea în aero- și hidrodinamică și în mecanica fluidelor vîscoase, plasticitatea în teoria plasticității). Ipotezele simplificatoare acceptate pînă la apariția reologiei (și care constau în considerarea — pentru orice corp real — a unei singure proprietăți fundamentale: viscozitate, elasticitate sau plasticitate) nu sînt, în general, confirmate de experiență, întrucît răspunsul corpurilor reale la o anumită solicitare exterioară este urmarea interconexiunii interne a proprietăților unitare de viscozitate și elasticitate. Un corp real poate fi considerat elastic sau vîscos numai în limitele preciziei observației sau în limitele aplicabilității practice a schemei idealizate.

Corpurile elastic, plastic și vîscos au proprietatea de a nu păstra nici o urmă a solicitărilor anterioare (de „a uita totul"); forma unui asemenea corp, la un moment dat, este independentă de „istoria solicitării" corpului. Corpurile clasice — perfect elastic, perfect vîscos și perfect plastic — pentru care orice stare actuală poate fi considerată starea naturală (comportarea lor nedepinzînd de timp) corespund comportării particulare a unor corpuri reologice, fiind denumite „corpuri reologice particulare" [6].

Corpurile reologice reale posedă în proporții diferite proprietățile de elasticitate și de viscozitate, iar comportarea lor la solicitări exterioare, în condiții termodinamice date, depinde, în majoritatea cazurilor, de factorul timp. Prin urmare, discipline ca: aerodinamica, mecanica fluidelor, plasticitatea, rezistența materialelor, mecanica structurilor, în parte, se întemeiază pe reologie. Metodele fiecăreia dintre aceste discipline constau în a combina rezultatele reologiei cu cerințele mecanicii, astfel încît să se obțină rezultate interesante și utile pentru clasa de materiale care face obiectul disciplinei respective. Reologia și mecanica pot fi considerate deci „părinții" disciplinelor menționate.

2. Comportarea reologică a materiei

Maxima filozofului grec Heraclit „totul curge" a devenit motto-ul Societății engleze de reologie [5]. Fluajul stării solide a materiei este o confirmare a acestei maxime. Intensitatea curgerii este, însă, o funcție de intensitatea solicitării exterioare și de starea fizică a corpului în condițiile solicitării. Considerarea efectului elastic la corpurile fluide și a efectului vîscos la corpurile solide, în condițiile solicitării, a determinat consecințe importante pentru tehnică, în special în domeniul stării fluide a materiei.

Industriile în care se întîlnesc comportări nenewtoniene sînt cele care se ocupă cu: obținerea și prelucrarea cauciucului, materialelor plastice, firelor și fibrelor sintetice, produselor farmaceutice și cosmetice, săpunului și detergenților, produselor alimentare, cimentului, vopselelor, pastelor de lemn pentru fabricarea hîrtiei, în procese de fermentare, procese cu uleiuri, cu cerneluri, cu minereuri etc. Probleme de dinamica fluidelor nenewtoniene apar, de exemplu, la curgerea sîngelui prin artere, vene etc., la reactoarele nucleare care utilizează mîluri de toriu și uraniu, în unele aplicații tehnice, cum ar fi: adăugarea particulelor de magneziu sau bor în combustibilii pentru motoare cu reacție, în scopul măririi puterii acestora; la injectarea fluidelor nenewtoniene în stratul-limită al corpurilor imersate (ca fusuri în lagăre, carena navelor și submarinelor) pentru reducerea frecării; la propulsarea rachetelor prin accelerarea electrostatică a particulelor coloidale încărcate etc.

Printre substanțele care manifestă comportare nenewtoniană se înscriu: soluțiile și topiturile de polimeri, suspensiile de solide în lichide, emulsiile, unsorile consistente, unele uleiuri pentru lubrifiere, noroiurile de foraj, soluțiile coloidale de cauciuc sintetic în apă, soluțiile speciale de săpun, asfalturile, vopselele

Tabela 1

Solid ideal		Corpuri reale $\mu \neq 0$; $E \neq 0$						Fluid ideal	
rigid (Euclid) $E \to \infty$ $\mu = 0$	elastic (Hooke) $E \neq 0$ $\mu = 0$	solide elastovîscoase			fluide vîscoelastice			vîscos (Newton) $\mu \neq 0$ $E = 0$	inviscid (Pascal) $\mu = 0$ $E = 0$
		stare solidă sticloasă	stare solidă de cauciuc	starea solidă cu limită de plasticitate	stare lichidă cu limită de plasticitate	stare lichidă	stare gazoasă		
		tranziție vitroasă (sticlă-cauciuc)				tranziție prin evaporare			
				tranziție prin topire					

de ulei, suspensiile de amidon, ciocolata în procesul de fabricație, cleiurile, pastele de dinți, fluidele biologice, nisipul plajelor, zăpada, soluțiile de extract de drojdie de bere, argilele, cernelurile tipografice, suspensiile de ferosiliciu etc.

Efectul vîscos la solide (metale, materiale plastice, sticloplaste, betoane, combustibili solizi pentru rachete etc.) se manifestă, în funcție de tipul solicitării, prin: mărirea dimensiunilor corpului în timp (fluaj), încălzirea corpului, amortizarea vibrațiilor sau atenuarea undelor datorită efectului disipativ, relaxarea eforturilor unitare în timp.

Efectul elastic la fluide are drept consecință, printre altele, comportarea nenewtoniană a acestora. Dacă se fac măsurări suficient de precise, se constată că fluidele reale se abat de la curgerea newtoniană.

Proprietățile unitare ale materiei (elasticitatea, viscozitatea) definesc corpuri idealizate, care rezultă în urma schematizării unor corpuri reale. Un corp este *ideal* vîscos dacă efectele proprietății sale de elasticitate sînt neglijabile și, reciproc, un corp este ideal elastic dacă efectele proprietății sale de viscozitate sînt neglijabile. Un corp este plastic dacă la valori ale solicitării superioare unei solicitări critice corpul curge, iar la solicitări inferioare valorii critice, se comportă ca un solid elastic.

Corpurile reale (tabela 1) posedă, în același timp, proprietățile de viscozitate și de elasticitate. Corpurile solide (elastovîscoase) *se deformează* (își schimbă forma sau volumul) sub acțiunea unui sistem de forțe exterioare. Corpurile fluide (vîscoelastice) *curg* (gradul de deformare al acestora se schimbă continuu în timp) sub acțiunea unei solicitări exterioare. La granița dintre comportările elastovîscoase și vîscoelastică se află corpurile cu comportare plastică. Plasticitatea nu apare astfel ca o proprietate fundamentală a materiei.

2.1. *Corpuri reologice particulare*

Relația dintre starea de solicitare și starea de deformare a solidului ideal elastic rezultă din ecuația lui Hooke, care are următoarele expresii:

— la întindere uniaxială:

$$\sigma = E\varepsilon; \tag{1}$$

— în cazul forfecării simple:

$$\tau = G\,\gamma; \tag{2}$$

— în cazul general:

$$\tau_{ij} = \bar{\sigma}\delta_{ij} + G\gamma_{ij} - \frac{2}{3}(G \operatorname{div} \bar{u})\delta_{ij}, \tag{3}$$

în care:

$$\gamma_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i},$$

$$\bar{u} = u_1\,\bar{i} + u_2\bar{j} + u_3\,\bar{k},$$

unde:

σ este efortul unitar de întindere;
τ_{ij} — tensorul eforturilor unitare;
E — modul de elasticitate longitudinal;
ε — deformație specifică longitudinală;
δ_{ij} — tensorul unitate al lui Kronecker;
x_i — axă de coordonate;

$\gamma = 2\dfrac{\partial u}{\partial x}$, $\bar{\sigma} = \dfrac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$ — efortul unitar normal mediu;

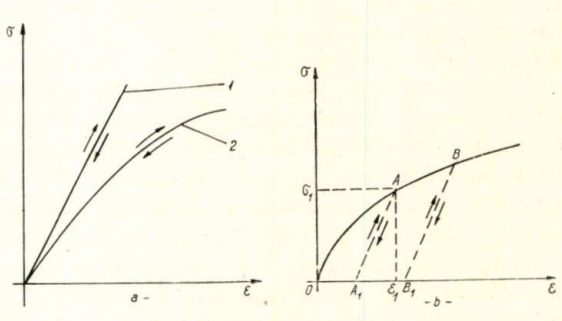


Fig. 1:
a. Reograma corpului elastic cu comportare liniară (*1*) și a corpului elastic cu comportare neliniară (*2*).
b. Reograma corpului elastovîscos.

$G = \dfrac{E}{2(1+\mu)}$ — modulul de elasticitate transversal (de forfecare);

μ — coeficientul lui Poisson.

Relaţiile (1) — (3), pentru starea elastică ideală a corpului solid, stabilesc, pentru fiecare valoare a temperaturii, independent de timp, o dependenţă biunivocă între eforturi unitare şi deformaţii specifice. Elasticitatea ideală este proprietatea corpului deformat de a-şi recăpăta complet forma iniţială după înlăturarea cauzelor care au produs deformarea (fig. 1 a). Lucrul mecanic produs de forţele exterioare, ca urmare a deplasării punctelor lor de aplicaţie, este înmagazinat de corp într-o formă reversibilă de *energie elastică,* egală ca valoare cu lucrul mecanic al forţelor exterioare. Forma corpului ideal elastic depinde numai de sarcinile care acţionează asupra lui la un moment dat; ea este independentă de istoria solicitărilor corpului. În limitele preciziei observaţiei, ale preciziei aparaturii experimentale, ale aproximaţiilor admisibile, unele corpuri reale pot fi considerate elastice ideale, pînă la anumite valori σ şi ε. Mecanica solidelor deformabile, în particular teoria elasticităţii şi rezistenţa materialelor, studiază corpuri considerate elastice în primă aproximaţie.

Pentru fluidul ideal vîscos au fost stabilite ecuaţii similare cu (1) — (3):

— ecuaţia lui Newton în cazul solicitării la forfecare simplă:

$$\tau = \eta\dot{\gamma}; \tag{4}$$

— ecuaţia lui Trouton, în cazul solicitării la întindere uniaxială:

$$\sigma = \eta_l \cdot \dot{\varepsilon}; \tag{5}$$

— ecuaţia lui Stokes în cazul general:

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + \eta\dot{\gamma}_{ij} - \frac{2}{3}(\eta \operatorname{div} \dot{\bar{u}})\,\delta_{ij}, \tag{6}$$

în care:

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\gamma_{ij}, \quad \dot{\bar{u}} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\bar{u}, \quad \dot{\varepsilon} = \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t}, \quad \dot{\gamma} = \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t};$$

unde:

η este viscozitatea de forfecare newtoniană;

η_l — viscozitatea longitudinală sau troutoniană;

p — presiune.

Din cele ce preced, rezultă că ecuaţiile pentru descrierea comportării reologice a solidului ideal elastic şi a fluidului ideal vîscos au aceeaşi formă. Ele se deosebesc, pe de o parte, prin faptul că la solidul elastic eforturile unitare sînt proporţionale cu valoarea deformaţiei, pe cînd la fluidul vîscos eforturile unitare sînt proporţionale cu viteza de deformare, iar pe de altă parte, prin faptul că proprietatea fizică, caracteristică comportării reologice a solidului elastic, este modulul de elasticitate, pe cînd a fluidului vîscos este viscozitatea. Asemănarea dintre ecuaţiile pentru fluidul vîscos şi solidul elastic reprezintă dovezi în sprijinul ideii referitoare la identitatea dintre mecanismele interne pe care le evaluăm macroscopic prin viscozitate şi, respectiv, modul de elasticitate.

Din relaţia (3) rezultă expresiile pentru eforturile unitare normale:

$$\sigma_{ii} = \bar{\sigma} + 2G\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i} - \frac{1}{3}\operatorname{div}\bar{u}\right) \tag{7}$$

şi pentru componentele deviatorului tensorului eforturilor unitare:

$$\bar{\tau}_{ij} = G\cdot\gamma_{ij}. \tag{8}$$

În mod analog, din relaţia (6) rezultă:

$$\left.\begin{aligned}\sigma_{ii} &= -p + 2\eta\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i}\right) - \frac{1}{3}\operatorname{div}\dot{\bar{u}}\right],\\ \bar{\tau}_{ij} &= \eta\cdot\dot{\gamma}_{ij}.\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

În cazul fluidelor vîscoase incompresibile, $\operatorname{div}\dot{\bar{u}} = 0$, iar în cazul fluidelor inviscide, $\operatorname{div}\dot{\bar{u}} = 0$ şi $\eta = 0$. Rezultă că efortul unitar normal într-un punct din fluid este egal şi de semn contrar cu presiunea mecanică, p, numai în cazul fluidelor inviscide. La fluidul vîscos $\sigma_{ii} \neq -p$.

Pentru fluidele vîscoase şi compresibile, ecuaţia de stare reologică se mai poate scrie sub forma:

$$\tau_{ij} = -p_T\delta_{ij} + {}_D\tau_{ij}, \tag{10}$$

în care p_T este presiunea termodinamică şi ${}_D\tau_{ij}$ — partea disipativă a tensorului eforturilor unitare.

La fluidele reale implicate în procese termodinamice nereversibile, presiunea mecanică este diferită de presiunea termodinamică. În consecinţă, efortul unitar normal, σ_{ii}, măsurat într-un punct din fluid, pe direcţia x_i, depinde atît de presiunea mecanică aplicată, p, sau de cea termodinamică, p_T (care este funcţie de densitatea fluidului), cît şi de unele efecte disipative şi de compresibilitatea fluidului [7, 8], după cum rezultă din relaţia (9). Deci, numai o parte din presiunea aplicată fluidului (p sau p_T) se regăseşte în efortul unitar normal σ_{ii}; diferenţa este „consumată" pentru generarea variaţiei lui $\dot{\gamma}_{ii}$ şi pentru compresiune. În consecinţă, presiunea aplicată unui fluid în mişcare este, în general, diferită de presiunea statică.

În mod similar, la solidul ideal elastic, efortul unitar normal aplicat nu se transmite integral pentru deformarea corpului;

$$\sigma_{ii} = 2\,G\varepsilon_i + \frac{2\mu G}{1-2\mu}\operatorname{div}\bar{u}. \tag{16}$$

Din efortul unitar aplicat σ_{ii}, numai o parte $2G\varepsilon_i$ $\left(\text{unde } \varepsilon_i = \dfrac{1}{2}\gamma_{ii} = \dfrac{\partial u_i}{\partial x_i}\right)$ determină deformarea; diferenţa se „consumă" pentru învingerea compresibilităţii solidului. La corpurile reale, interacţiunile amintite sînt cu mult mai complicate, datorită efectului elastic la fluide şi efectului vîscos la solide.

La cercetarea comportării reologice a fluidelor, experimentele urmăresc în general doar acea clasă de curgeri la care gradientul de viteză este perpendicular pe direcţia curgerii. Acest tip de curgere, denumit *curgere de forfecare,* fiind definită de relaţia (4), este propriu aproape tuturor aparatelor experimentale (viscozimetre, reometre cu capilară, reometre de rotaţie etc.) utilizate pentru cercetarea comportării fluidelor. Cercetarea proceselor fizice care au loc în timpul prelucrării materialelor plastice a dus la concluzia că proprietatea reologică prin care se caracterizează mai bine comportarea polimerilor în majoritatea proceselor de prelucrare este viscozitatea longitudinală sau extensională [9], definită de relaţia (5). *Curgerea extensională* se caracterizează prin faptul că gradientul de viteză este paralel cu direcţia curgerii. Asemenea curgeri se întîlnesc, de exemplu, la filarea fibrelor, la obţinerea foliilor din material plastic, la formarea

prin vacuum a produselor din material plastic, la injectarea în matriţe a materialelor plastice etc.

Viscozităţile de forfecare şi extensională ale unui fluid *newtonian* sînt corelate; interdependenţa lor este dată de relaţia:

$$\eta_e = k_{\eta} \cdot \eta, \qquad (17)$$

în care k_{η}, denumit numărul lui Trouton, în cazul întinderii uniaxiale, depinde de tipul curgerii extensionale. În cazul curgerii extensionale uniaxiale [9, 10] $k_{\eta} = 3$, iar în cazul curgerii extensionale uniforme şi biaxiale, $k_{\eta} = 6$. Curgerea extensională uniaxială a fost cercetată pentru prima dată de T r o u t o n [11]; s-a găsit că smoala, ceara şi păcura au $k_{\eta} = 3$.

Polimerii şi soluţiile de polimeri se caracterizează prin faptul că η_l descreşte cu creşterea lui σ sau $\dot{\varepsilon}$ [9] şi prin faptul că η descreşte cu creşterea lui τ sau $\dot{\gamma}$. La valori mari ale lui τ, raportul η_l/η ajunge uneori la 350 [12].

2. 2 *Corpuri reologice*

2.2.1 Comportarea reologică a corpurilor reale

Corpurile reale (tabela 1) posedă simultan şi în proporţie diferită proprietăţile de elasticitate şi de viscozitate. Comportarea macroscopică este elastovîscoasă (corespunzătoare stării solide) sau vîscoelastică (corespunzătoare stării fluide) în funcţie de intensitatea solicitării externe (aceasta include şi starea termodinamică). Corpurile considerate plastice se află la graniţa de interacţiune elastovîscoasă-viscoelastică. Comportarea lor la un moment dat depinde atît de intensitatea solicitării externe, cît şi de totalitatea stărilor de solicitare (mecanică şi termică) şi de deformare anterioare (deci de istoric).

Un corp plastic încărcat, la $t = 0$, cu $\sigma = \sigma_1$, se deformează după OA (fig. 1 b). Reîncărcat după descărcare (care are loc după AA_1), deformarea are loc pe traseul A_1AB ş.a.m.d.

2.2.2 Natura comportărilor vîscoelastică şi elastovîscoasă

Dacă se fac măsurători suficient de precise, se constată că corpurile solide se abat de la ecuaţia lui Hooke (1), iar cele fluide de la ecuaţia (4). Există două tipuri de abateri:

— Deformaţia (într-un solid) sau reopanta (într-un fluid) nu sînt proporţionale cu efortul unitar, dar pot depinde de acesta printr-o relaţie de o formă complicată (solide nehookeane şi fluide nenewtoniene). Este o „anomalie de efort unitar".

— Efortul unitar poate depinde atît de deformaţie, cît şi de reopantă, precum şi de derivate superioare ale deformaţiei. Asemenea „anomalii de timp" reflectă o comportare care combină proprietăţile de solid elastic cu cele de fluid vîscos şi definesc clasa corpurilor vîscoelastice.

Ambele anomalii (de efort unitar şi de timp) pot coexista. În cazul numai al „anomaliei de timp", comportarea vîscoelastică este liniară, întrucît nu apar eforturi unitare, reopante sau derivate în raport cu timpul ale acestora, la puteri diferite de unu. În acest caz, într-o experienţă dată, raportul dintre efortul unitar şi deformaţie este o funcţie de timp, şi nu de mărimea efortului unitar.

Prin urmare, între cele două extreme ale răspunsului (elastic şi vîscos) se găseşte un spectru de combinaţii ale acestor comportări de bază ale materiei. Astfel, corpurile cu prag de curgere (Bingham şi Herschel-Bulkley) (fig. 2) se deformează ca un solid elastic, atîta timp cît efortul unitar este sub efortul unitar limită τ_Y (pragul de curgere). La depăşirea efortului unitar limită, corpul se comportă ca un fluid vîscos.

Corpul elastovîscos se deformează ca un corp elastic, dar această deformaţie se modifică în timp, astfel încît are loc şi curgere, ca la un corp fluid.

La discutarea categoriei răspunsului trebuie să se ţină seama de faptul că, într-o experienţă dată, răspunsul poate depinde nu numai de material, ci şi de scara de timp a experienţei. Astfel, în experienţe ordinare, apa se comportă ca un fluid newtonian; supusă la vibraţii cu frecvenţă foarte mare, apa va propaga unde elastice la fel ca solidele [13]. Modificarea aparentă a tipului de comportare se datoreşte faptului că răspunsul este de natură moleculară şi implică întinderea legăturilor intermoleculare în cursul solicitării mecanice. La o deformare elastică sub efort unitar dat, fiind implicate deplasări mici, timpul necesar realizării acesteia este mic. La curgere, sub efort unitar de forfecare dat, deplasările moleculelor sînt mari, astfel încît timpul necesar realizării „întinderii" legăturilor intermoleculare, în vederea deplasării lor reciproce, este considerabil mai mare decît la deformarea elastică. În cazul vibraţiilor cu frecvenţă foarte mare, efortul unitar îşi schimbă sensul înainte ca molecula să aibă timp să se deplaseze apreciabil (şi să curgă). Deplasările moleculelor fiind de ordinul de mărime al deplasărilor din cazul deformării elastice, apa se va comporta ca un solid.

Deoarece comportarea corpurilor reale depinde de tipul cîmpului de eforturi unitare aplicat (şi prin aceasta de scara de timp a experienţei), este imperativ necesar ca la comunicarea proprietăţilor reologice ale unui material să se indice şi domeniul de condiţii în care acestea au fost măsurate.

Comportarea elastovîscoasă se manifestă în moduri diferite. Astfel, un corp solid supus unui efort unitar constant, la temperatură constantă, se deformează lent în timp; manifestă fluaj. Efortul unitar necesar menţinerii unui corp elastovîscos la deformaţie constantă se micşorează încet în timp; efortul unitar relaxează.

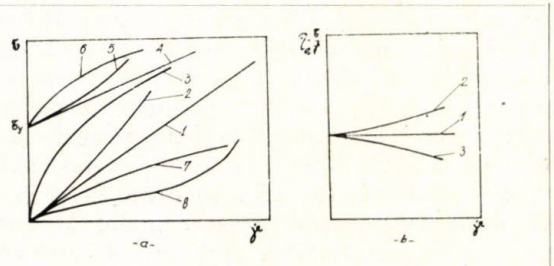


Fig. 2:
a. Reogramele unor corpuri fluide:
1 — fluid vîscos newtonian; *2* — fluid nenewtonian dilatant; *3*. *7* — fluid nenewtonian, pseudoplastic; *4*, *5*, *6* — fluid cu limită de plasticitate sau de curgere) de tip Bingham (*4*) şi de tip Hersch.l Buk'ley (*5* — *6*); *8* — fluid cu comportare „complexă"
b. Dependenţa de reopantă a viscozităţii aparente a fluidelor newtonian (*1*), dilatant (*2*) şi pseudoplastic (*3*).

Dacă un corp elastovîscos este supus deformării cu un ciclu sinusoidal, efortul unitar nu va fi în fază cu deformația (ca la solidul elastic) și nici defazat în urmă cu 90°C (ca la lichidul perfect vîscos); defazajul va fi cuprins între 0 și 90°C. O parte din energia transmisă corpului se acumulează sub formă de energie elastică (corespunzător comportării elastice), care este redată în fiecare ciclu, iar o altă parte va fi disipată sub formă de căldură (corespunzător comportării vîscoase).

La majoritatea materialelor clasice utilizate în practica inginerească, neglijarea componentei vîscoase a corpului duce la erori nesemnificative, devierea de la elasticitatea perfectă fiind mică. Cu toate acestea, fundamentarea teoriei fenomenologice a vîscoelasticității a fost determinată de experiențe de fluaj și de relaxare efectuate cu asemenea materiale clasice (fibre de metal și de sticlă). Modulul de elasticitate al polimerilor, de exemplu, nu este o constantă, ci depinde de timp, la temperatură dată. Studiul dependenței de timp a modulilor de elasticitate a materialelor constituie una dintre principalele preocupări ale vîscoelasticității. Definiția acestora pentru corpurile elastice și vîscoelastice este aceeași.

La forfecarea simplă a unui fluid real, elasticitatea sa are ca efect abaterea de la comportarea newtoniană (4); se obțin dependențe neliniare între τ și $\dot{\gamma}$, în cursul experiențelor de forfecare simplă (fig. 2). Viscozitatea aparentă definită prin:

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{18}$$

este diferită de viscozitatea efectivă (sau diferențială) $\eta = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}$. Viscozitatea aparentă crește cu $\dot{\gamma}$ la fluidele dilatante și scade cu $\dot{\gamma}$ la cele pseudoplastice (fig. 2b). Ecuațiile care descriu aceste comportări reologice în cazul forfecării simple sînt (fig. 2):

— ecuația Ostwald de-Waele (curbele *2*, *3*)

$$\tau = m \cdot \dot{\gamma}^{\nu}, \tag{19}$$

pentru fluide pseudoplastice (cu $\nu < 1$) și dilatante (cu $\nu > 1$);

— ecuația Bingham (curba *4*):

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma}; \tag{20}$$

— ecuația Herschel-Bulkley (curbele *5* și *6*):

$$\tau = \tau_y + m \cdot \dot{\gamma}^{\nu}, \tag{21}$$

în care ν, m, η_p, τ_y sînt constante de material.

În mod similar, la solide, la solicitarea de întindere uniaxială, de exemplu, viscozitatea are ca efect abaterea de la comportarea hookeană (fig. 1a). Pentru descrierea comportării neliniare se utilizează ecuația lui Bülffinger:

$$\varepsilon = a.\ \sigma^{b}. \tag{22}$$

Aceste corpuri, nenewtonian și nehookean cu comportare independentă de timp, intră în categoria „anomaliilor de efort unitar". Din cercetări recente [10] rezultă faptul că comportarea nenewtoniană se datorește efectului proprietății de elasticitate asupra comportării vîscoase.

Rămînerea în urmă a variației deformației, în comparație cu variația încărcării corpului (efectul acțiunii ulterioare), fluajul și relaxarea, efectul încărcării anterioare (sau efectul ereditații), amortizarea vibrațiilor și atenuarea undelor elastice confirmă efectul vîscos asupra comportării elastice a corpurilor elastovîscoase. De exemplu, energia consumată sau absorbită de un corp solid, datorită frecării interne, este în general disipată sub formă de căldură și numai o mică parte din aceasta este „utilizată" pentru schimbări structurale interne și pentru mărirea nivelului energetic.

Cercetarea frecării interne a început cu aproape două secole în urmă. În 1784, Coulomb, în „Memoir on Torsion", presupune un mecanism microstructural al amortizării și arată experimental că amortizarea oscilațiilor torsionale este determinată de „pierderi interne materialului" și nu de frecarea cu aerul.

Energia specifică disipată datorită frecării interne („unit damping energy"), D, se poate exprima în funcție de amplitudinea maximă a efortului unitar, σ:

$$D = J \cdot \sigma^{n}, \tag{23}$$

în care J și n sînt constante de material. În cazul comportării vîscoase liniare, $n = 2$.

Analiza comportării vîscoase a unui corp solid se face cu mărimea relativă:

$$\eta_{\delta} = \frac{D}{2\pi W} = \frac{\delta}{\pi}, \tag{24}$$

denumită „factor de pierderi" („damping factor" sau „loss factor"), în care $W = \frac{\sigma^2}{2E}$ este energia corespunzătoare amplitudinii maxime a efortului unitar, iar δ este decrementul logaritmic. Factorul de pierderi poate fi independent de amplitudinea efortului unitar (de exemplu, pierderi la corpurile inelastice sau elastovîscoase liniare) sau poate depinde de amplitudinea efortului unitar (pierderi magnetoelastice). Cercetări recente au arătat că, în cazul efectelor magnetoelastice [14]:

$$\delta = k\ \sigma^{\alpha}, \tag{25}$$

în care k = constant, iar α este un exponent dependent de material.

Frecarea internă și, deci, valoarea lui δ în cazul fontelor, de exemplu, sînt sensibile față de structura lor metalografică; frecarea internă a fontelor este mai pronunțată la oscilațiile longitudinale, decît la cele transversale [14].

Bibliografie

1. Brasie, W. C., Chem. Eng. Progr., 60, aug., 1964, p. 37.
2. Skelland, A. H. P., Non-Newtonian flow and heat transfer, John Wiley, New York, 1967.
3. Tamura, S. și Murakami, K., Polymer, 14, nr. 11, 1973, p. 569.
4. Holt, P. F. și Tamami, B., Polymer, 14, nr. 12 1973, p. 645.
5. Frederickson, A. G. Principles and application of rheology. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1964.
6. Jinescu, V. V., Studii și Cercetări Chim., Acad. R.S.R., 19, nr. 1, 1971, p. 69.
7. Schümmer, R., Chem. Ing. Techn., 39, nr. 19, 1967, p. 1 130.
8. Jinescu, V. V., Rev. Chimie, 23, nr. 7, 1972, p. 423.
9. Denson, C. D., Polymer Eng. Sci., 13, nr. 2, 1973, p. 125.
10. Jinescu, V. V., Rev. Chimie, 24, nr. 5, 1973, p. 335.
11. Trouton, F. T., Proc. Roy. Soc., A77, 1905, p. 426.
12. Ballman, R. L., Rheologica Acta, 4, nr. 2, 1965, p. 137.
13. Middleman, S., The flow of high polymers, Interscience Publishers, New York, 1968.
14. Cișman, A., Rothenstein, B. F. și Policec, A., „Fenomene fizice în metale feromagnetice solicitate", Editura Academiei R.S.R., București, 1968.

▲ ▲ ▲

MARIUS PECULEA

Metodă aproximativă pentru determinarea efortului în membranele metalice ale compresoarelor

D.C. 621.51

A method is suggested for determining the unitary stress in the metallic membranes of the compressors and membrane pumps. The effort is determincd as a function of the membrane deformation curve, either after the equation which describes the deformation or by measuring, in radial direction, the concavity of the plate delimiting the volume of a compressor stroke.

Compresorul cu membrană metalică permite vehicularea şi comprimarea gazelor în stare pură şi în perfecte condiţii de etanşeitate.

Principiul de funcţionare a compresorului constă în deformarea elastică a unei membrane metalice subţiri, care prin oscilaţia sa realizează aspiraţia şi refularea gazului.

Schema unui compresor cu membrană metalică este reprezentată în figura 1. Membrana *1* este fixată între două plăci, prelucrate cu o curbură specială, una conţinînd supapele de aspiraţie *4* şi de refulare *5*, iar cealaltă — mecanismul hidraulic de acţionare. Astfel, membrana metalică *1* separă spaţiul de comprimare *2* de spaţiul de acţionare hidraulic *3*. Prin acţiunea pistonului *9*, antrenat de un mecanism clasic bielă-manivelă, asupra masei de ulei *3*, se imprimă membranei o mişcare oscilantă, care prin deformaţia ei elastică se va culca alternativ pe cele două

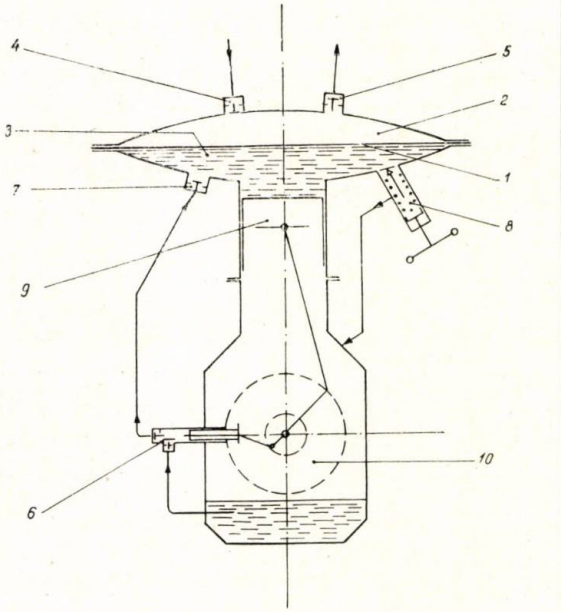


Fig. 1

suprafeţe cu concavităţi opuse, realizînd astfel aspiraţia şi refularea fluidului. Continuu, o pompă de compensaţie *6* va completa uleiul din spaţiul *3* peste un ventil de reţinere *7*, care are rolul de a descărca pompa *6* de acţiunea pistonului *9*. Surplusul de ulei din spaţiul *3* este reîntors în carterul *10*, peste ventilul limitator *8*, care, pe lîngă rolul de ventil de siguranţă al maşinii, va limita presiunea de refulare a compresorului. Ventilul limitator *8* este prevăzut a fi reglabil din exterior, prin intermediul unei roţi manuale.

În membranele metalice ale compresoarelor efortul se determină în funcţie de deformaţia membranei. Caracteristica principală a membranei o constituie valoarea mare a săgeţii w_o faţă de grosimea ei δ, respectiv $w_o > \delta$. Proiectarea compresoarelor cu membrane metalice se face ţinînd cont de deformaţia relativă maximă a membranei $\frac{w_o}{R}$ şi de proprietăţile ei de rezistenţă [1], R fiind raza membranei.

Ca efect al presiunii lichidului de acţionare, membrana se deformează, luînd forma platoului, care delimitează volumul unei curse a compresorului, deformaţie care produce eforturile în membrană.

La un compresor cu membrană, cînd se pune problema înlocuirii membranei, este necesar să se cunoască efortul din material. Pentru aceasta, se propune o metodă aproximativă, aproximaţia datorîndu-se ipotezei că în membrană nu apar decît eforturi unitare normale, după direcţiile radială şi tangenţială. Ipoteza se bazează pe faptul că membrana este foarte subţire şi săgeata ei este mult mai mare decît grosimea membranei şi, ca atare, deformarea reprezintă întinderi ale materialului în direcţiile radială şi tangenţială.

Se consideră membrana deformată conform figurii 2. Elementul de lungime dr, de la distanţa r de centrul membranei, se alungeşte în direcţie radială devenind $\frac{dr}{\cos \alpha}$, efortul radial corespunzător produs de deformare fiind $\sigma_r = \varepsilon_r \cdot E \cdot$ În direcţie tangenţială, lungimea iniţială a elementului de arc $r \cdot \mathrm{d}\,\varphi$ se mă-

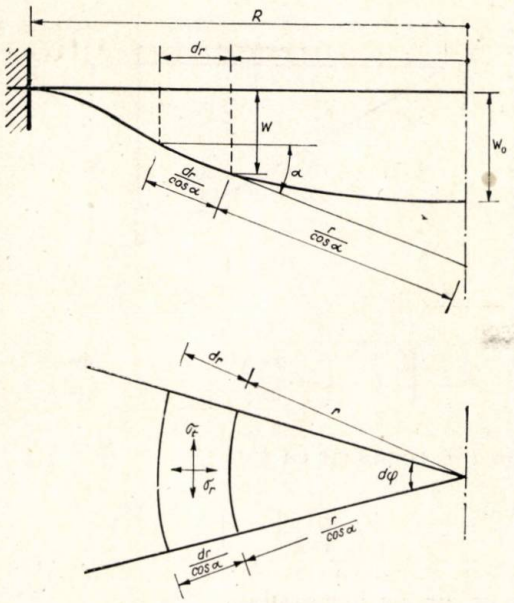


Fig. 2

reşte la valoarea $\frac{r}{\cos\alpha} \cdot d\varphi$ şi apare un efort în direcţie tangenţială de mărime $\sigma_t = \varepsilon_t \cdot E$.

Deformaţiile specifice în direcţiile radială şi tangenţială sînt:

$$\varepsilon_r = \frac{\frac{dr}{\cos\alpha} - dr}{dr} = \frac{1}{\cos\alpha} - 1 = \sqrt{1 + tg^2\alpha} - 1 \quad (1)$$

$$\varepsilon_t = \frac{\frac{r}{\cos\alpha} \cdot d\varphi - r \cdot d\varphi}{r \cdot d\varphi} = \sqrt{1 + tg^2\alpha} - 1 \quad (2)$$

deci:

$\varepsilon_r = \varepsilon_t = \varepsilon$ şi $\sigma_r = \sigma_t = \sigma$, respectiv: $\sigma = \varepsilon \cdot E$.

Din figura 2 rezultă:

$$tg\,\alpha = -\frac{dw}{dr} \quad (3)$$

şi:

$$\varepsilon = \sqrt{1 + \left(-\frac{dw}{dr}\right)^2} - 1 \quad (4)$$

Dacă este cunoscută ecuaţia care descrie forma curbei de deformare a membranei $w = f(r)$, din valoarea derivatei lui w se pot obţine $\varepsilon = f(r)$ şi, respectiv, $\sigma = f(r)$.

Valoarea $\frac{dw}{dr}$ se poate obţine cu suficientă precizie sub forma unui raport de diferenţe finite $\frac{\Delta w}{\Delta r}$, cînd prin măsurători asupra formei platoului se determină forma curbei $w = f(r)$.

La un compresor cu membrană metalică, cu un diametru al membranei de 660 mm, s-a stabilit forma curbei $w = f(r)$ şi s-a determinat valoarea $\frac{\Delta w}{\Delta r}$, rezultatele fiind trecute în tabela 1.

Efortul unitar în membrană a fost calculat pentru $E = 2{,}15 \cdot 10^6$ daN/cm² şi este reprezentat în figura 3. Valoarea maximă a efortului unitar este $\sigma = 1316$ daN/cm². Determinarea efortului cu relaţia de proiectare [1]:

$$\frac{w_o}{R} = 1{,}03\sqrt{\frac{\sigma}{E}} \quad (5)$$

duce la $\sigma = 1\,337$ daN/cm², ceea ce reprezintă o bună concordanţă.

Tabela 1

r mm	0,0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
w mm	8,25	8,25	8,25	8,25	8,25	8,23	8,20	8,10	7,95	7,75	7,50	7,18
$-\frac{\Delta w}{\Delta r}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,002	0,003	0,010	0,015	0,020	0,025	0,032	

110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230
7,18	6,83	6,48	6,13	5,78	5,43	5,08	4,73	4,38	4,03	3,68	3,33	2,98
0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	

230	240	250	260	270	280	290	300	310	320	330
2,98	2,63	2,28	1,93	1,58	1,23	0,88	0,53	0,21	0,0	0,0
0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,032	0,021	0,0	

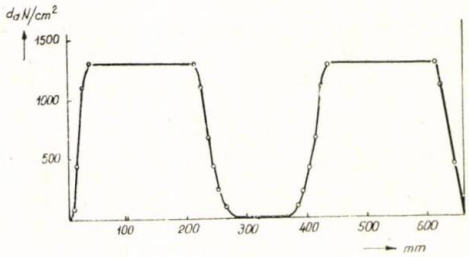


Fig. 3

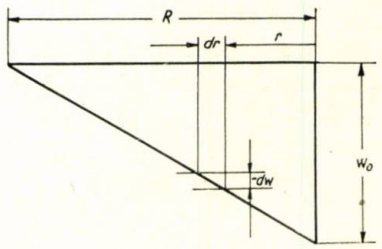


Fig. 4

Valorile aproape egale pentru efortul unitar în membrană, rezultate după cele două metode, pot fi explicate şi prin forma curbei de deformaţie a membranei, care în cazul de faţă, conform datelor din tabela 1, o indică ca fiind foarte apropiată de un trunchi de con şi, conform figurii 4:

$$\frac{w_o}{R} = -\frac{dw}{dr} \qquad (6)$$

Pentru valori mici ale unghiului α, cum este în cazul de faţă (tabela 1) şi, în general, pentru toate membranele metalice ale compresoarelor, se poate face aproximaţia:

$$\varepsilon = \sqrt{1 + \left(-\frac{dw}{dr}\right)^2} - 1 \approx \left(-\frac{dw}{dr}\right)^2$$

şi din (5), combinat cu (6):

$$\varepsilon \approx \left(\frac{w_o}{R}\right)^2 = \left(-\frac{dw}{dr}\right)^2$$

ceea ce era de demonstrat.

Bibliografie

1. Peculea, M. Studii şi cercetări de mecanică aplicată, XII, nr. 3, 1961, p. 681.

▲ ▲ ▲

brevete

COPOLIMER DE ANHIDRIDĂ MALEICĂ ŞI PROCEDEU PENTRU PREPARAREA SA

BREVET NR. 54198

Invenţia se referă la obţinerea unui copolimer constituit din anhidridă maleică şi 1,3-pentadienă, în proporţii echimoleculare. Produsul este amorf, este solubil în cetone şi esteri şi are o viscozitate intrinsecă cuprinsă între 0,3 şi 1,0 dl/g.

Procedeul constă în trecerea 1,3-pentadienei, sub formă de vapori, prin anhidridă maleică topită, la temperatura de 70—80°C, după care amestecul de reacţie se dizolvă în acetonă, iar copolimerul este precipitat în alcool metilic.

Datorită structurii sale, şi anume datorită existenţei dublelor legături reactive, copolimerul poate fi grefat în scopul obţinerii unor copolimeri grefaţi cu proprietăţi noi, folosiţi în industria materialelor plastice, ca agenţi protectori de suspensie în industria de polimeri sintetici sau ca agenţi de încleiere în industria textilă.

Prin obţinerea copolimerului conform invenţiei se valorifică superior 1,3-pentadiena, produs secundar de la fabricarea izoprenului şi de la instalaţiile de piroliză.

Autori:
ing. Theodor Morel Fişler
ing. Ionel Antonescu
Dosar: 58123
Inregistrat: 07.11.1968
Publicat: 13.05.1972

Titular:
Institutul „Petrochim" Ploieşti
C.I.B.: C 08 f, 10/06
Cl.: 39 c, 25/01
C.Z.U.: 678.13

METODA DE DEPLASARE A ECHILIBRULUI DINTRE IONII DE CUPRU MONOVALENŢI ŞI BIVALENŢI PREZENŢI ÎN LEŞIILE CUPROAMONIACALE

BREVET NR. 55676

Este prezentată o metodă de deplasare a echilibrului dintre ionii de cupru monovalenţi şi bivalenţi prezenţi în leşiile cuproamoniacale, folosiţi la fabricarea amoniacului, în favoarea ionilor monovalenţi.

În scopul regenerării soluţiei cuproamoniacale fără întreruperea funcţionării instalaţiei, metoda prevede tratarea soluţiei, în care concentraţia în Cu^{2+} a atins 40% din concentraţia totală de cupru, cu o soluţie de hidrat de hidrazină cu concentraţia de 1—2%, adăugată în porţiuni mici.

Prin folosirea metodei se obţin următoarele avantaje:

— se poate regla raportul prescris Cu^{+}/Cu^{2+} din soluţiile cuproamoniacale, fără întreruperea fabricaţiei;

— soluţiile cuproamoniacale pot fi aduse rapid la compoziţie la pornirea instalaţiei, după opriri îndelungate.

Autori:
ing. Ion Trăistaru

Dosar nr. 65399

Data înregistrării: 23.12.1970
Data publicării: 25.05.1973

Titular:
Combinatul chimic — „Victoria" oraşul Victoria, jud. Braşov
Int. cl.: C 01 c 1/06/1
C 01 g 3/14
Cl.: 12 k, 1/06/1
C.Z.U.: 661.531/1
546.562.39.226

VSEVOLOD RADCENCO

Noi aspecte ale termogazodinamicii detentoarelor cu piston

Ca elemente componente ale instalațiilor de separare a oxigenului, a azotului și a gazelor inerte din aer, precum și ale celor de lichefiere a heliului, detentoarele au un rol deosebit de important, și anume acela de a realiza un efect frigorific prin destinderea gazului cu efectuare de lucru mecanic în exterior.

În ultimul timp, în fața industriei chimice, precum și a celei constructoare de mașini, se ridică problema proiectării și realizării unor fabrici de oxigen echipate cu detentoare caracterizate prin performanțe tehnico-economice superioare. Rezolvarea acestei probleme presupune, printre altele, perfecționarea metodelor de proiectare și adoptarea unor noi puncte de vedere privind teoria proceselor de lucru ale acestor instalații.

Ținînd seama că perfecționarea constructivă și termogazodinamică a detentoarelor are o mare influență asupra consumului specific de energie al fabricilor de oxigen, în continuare, se prezintă un ciclu de materiale originale privind această problemă.

Diagrama de calcul și notațiile utilizate

Diagrama generală de calcul al unui detentor cu piston, cu supape de admisie și evacuare comandate, este arătată în figura 1. Acest tip de detentor, care funcționează la turații reduse de 200—400 rot/min, este caracterizat prin deplasarea în contracurent a gazului în cilindru. În ultimii zece ani, construcția detentoarelor cu piston a înregistrat progrese evidente, prin mărirea turației la 1000—1500 rot/min, însoțită de simplificarea sistemului de distribuție, axată pe aplicarea principiului deplasării în echicurent a gazului. Pe această linie se situează detentorul cu piston pentru aer, cu supapă de admisie și ferestre de evacuare [9] și, respectiv, cel pentru heliu, cu ferestre de admisie și evacuare [8]. Diagramele de funcționare a acestor noi tipuri de detentoare cu piston sînt arătate în figura 2.

Ipotezele simplificatoare [7] care permit definirea diagramei generale de calcul sînt următoarele (fig. 1):

— procesul de umplere cu gaz a cilindrului $c—a'—a$ începe o dată cu deschiderea supapei de admisie *(DSA)* la punctul mort interior *(p.m.i.)* și se desfășoară în două etape: la volum constant $(c—a')$, etapă în care presiunea crește de la p_c la p_a, și la presiunea constantă p_a inferioară presiunii p_1 din conducta de admisie cu valoarea pierderilor de presiune Δp_a, care caracterizează traseul de admisie (etapa $a'—a$); procesul de umplere se termină o dată cu închiderea supapei de admisie *(ISA)*;

— procesul de evacuare a gazului din cilindru $d—d'—r$ începe o dată cu deschiderea supapei de evacuare *(DSE)* la punctul mort exterior *(p.m.e.)* și se desfășoară în două etape: la volum constant $(d—d')$, etapă denumită și evacuare liberă, în care presiunea scade de la p_d la valoarea p_r, superioară contrapresiunii p_2 din conducta de evacuare cu valoarea pierderilor de presiune Δp_e ale traseului de evacuare; urmează evacuarea la presiunea constantă p_r (etapa $d'—r$), care se termină prin închiderea supapei de evacuare *(ISE)*;

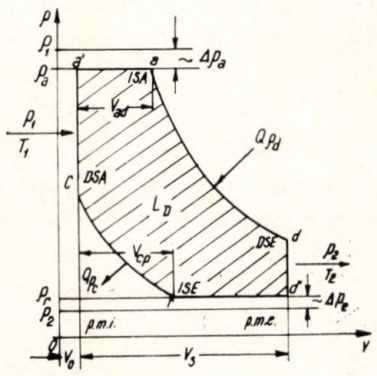


Fig. 1.

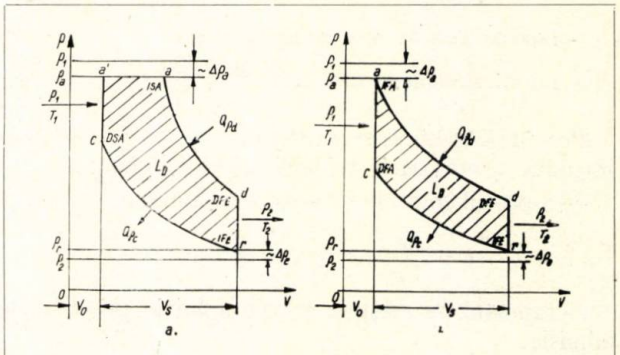
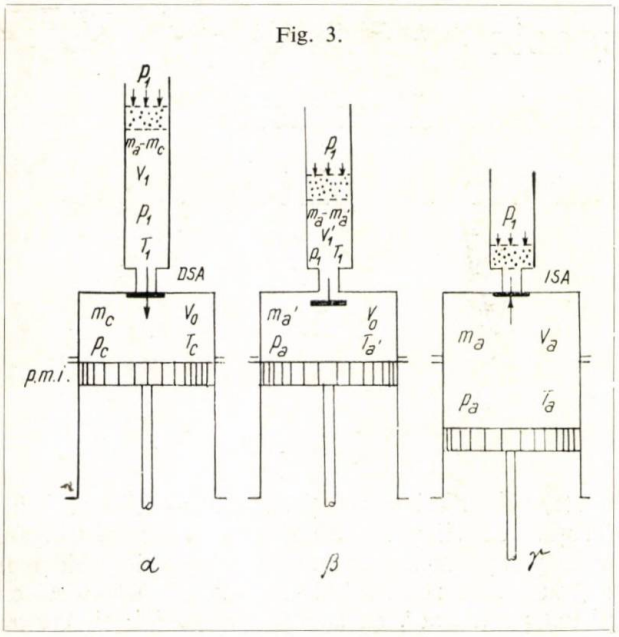


Fig. 2.

Fig. 3.



— procesele de destindere $a - d$ și recomprimare $r - c$ sînt considerate politrope de exponenți politropici n_d și n_c constanți, în timpul cărora gazul schimbă cu pereții cilindrului căldurile Q_{p_d} și Q_{p_c};

— agentul de lucru se comportă ca un gaz perfect.

Notațiile principale utilizate în studiu sînt următoarele:

— coeficientul volumului vătămător: $\varepsilon_o = \frac{V_o}{V_s}$;

— gradul de admisie: $\varepsilon_a = \frac{V_{ad}}{V_s}$;

— gradul de recomprimare: $\varepsilon_c = \frac{V_{cp}}{V_s}$;

— raportul total de scădere a presiunii: $\Pi = \frac{p_1}{p_2}$;

— raportul de scădere a presiunii în cilindru: $\pi = \frac{p_a}{p_r}$;

— coeficienții de scădere relativă a presiunii în admisie și evacuare: $\Psi_a = \frac{\Delta p_a}{p_1}$, $\Psi e = \frac{\Delta p_a}{p_r}$;

— raportul de scădere a temperaturii absolute în detentor: $\theta = \frac{T_2}{T_1}$.

Pentru simplificarea expresiilor de calcul, se mai introduc următoarele mărimi adimensionale:

— raportul total de creștere a volumului:

$$\varepsilon = \frac{V_d}{V_0} = \frac{V_0 + V_s}{V_0} = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0}$$

— raportul de creștere a volumului în procesul de admisie:

$$\alpha = \frac{V_a}{V_0} = \frac{V_0 + V_{ad}}{V_0} = 1 + \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_0}$$

— raportul de scădere a volumului în procesul de recomprimare:

$$\rho = \frac{V_r}{V_0} = \frac{V_0 + V_{cp}}{V_0} = 1 + \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_0}$$

Utilizînd aceste notații, devine posibil studiul termodinamic al proceselor de lucru ale detentorului, în care procesele de umplere și evacuare ocupă un loc deosebit de important, datorită condițiilor complexe în care se desfășoară: diferențe finite de presiune și de temperatură, la care se adaugă pierderile de presiune în organele de distribuție; din acest motiv, pierderile provocate de ireversibilitatea acestor procese au valori importante și hotărăsc în mare măsură economicitatea detentorului cu piston.

Studiul procesului de umplere

Condițiile complexe în care se desfășoară umplerea cu gaz a cilindrului [1] sînt scoase în evidență cu ajutorul schematizării arătate în figura 3.

În momentul *DSA*, în cilindru se află cantitatea de gaz rezidual m_c, care ocupă volumul vătămător V_0 la parametrii p_c și T_c (fig. 3, α). Cantitatea de gaze care urmează să pătrundă în cilindru în timpul admisiei $m_{ad} = m_a - m_c$ ocupă în conducta de admisie volumul V_1, la parametrii p_1 și T_1; ea este separată de restul gazului printr-un piston imaginar aflat sub acțiunea presiunii p_1.

La finele etapei de umplere la V = const., în cilindru se află cantitatea de gaz $m'_a > m_c$, la parametrii $p_a = p_1 - \Delta p_a$ și $T'_a > T_c$ (fig. 3, β).

În momentul *ISA*, cantitatea de gaz din cilindru devine m_a, care ocupă volumul V_a, la parametrii p_a și T_a (fig. 3, γ). Temperatura la finele umplerii T_a exercită o influență importantă asupra economicității detentorului, deoarece reprezintă în același timp și temperatura de la începutul destinderii. Deși $T_c < T_1$, cercetările experimentale au scos în evidență faptul că, într-o serie de cazuri, $T_a > T_1$, consecință a diferenței finite importante de presiune, care este specifică etapei de umplere la V = const. Pentru a fundamenta teoretic aceste cercetări, se procedează la determinarea lui T_a prin integrarea ecuației bilanțului energetic între stările inițială α și finală γ ale sistemului cilindru-conductă de admisie (fig. 3):

$$Q_{p_a} = \Delta U + L_{\alpha-\gamma} \qquad (1)$$

unde $\Delta U = U_\gamma - U_\alpha$ reprezintă variația energiei interne a sistemului ca urmare a schimburilor de căldură cu pereții Q_{p_a} și de lucru mecanic $L_{\alpha-\gamma}$ cu exteriorul.

Notînd cu:

$$\xi_a = \frac{Q_{p_a}}{\Delta U} = 1 + \frac{L_{\alpha-\gamma}}{\Delta U} \qquad (2)$$

influența schimbului de căldură cu pereții asupra variației energiei interne, se ajunge la:

$$\varphi_a = 1 - \xi_a = \frac{L_{\alpha-\gamma}}{U_\alpha - U_\gamma} \qquad (3)$$

Se observă că:

$$L_{\alpha-\gamma} = \int_{V_0}^{V_a} p_a \, dV + \int_{V_1}^{0} p_1 dV = p_a (V_a - V_0) - p_1 V_1 \qquad (4)$$

Notînd cu: $\gamma_r = \frac{m_r}{m_{ad}}$ coeficientul gazului rezidual, în final, rezultă că:

$$l_{\alpha-\gamma} = \frac{L_{\alpha-\gamma}}{m_{ad}} = \left[(1+\gamma_r)\frac{\alpha-1}{\alpha}\cdot\frac{T_a}{T_1} - 1\right] RT_1\left[\frac{J}{\text{kg}}\right] \quad (5)$$

R fiind constanta gazului.

În continuare se determină:

$$U_\alpha = U_{ad} + U_c = m_{ad}\, c_v T_1 + m_c\, c_t T_c \quad (6)$$

$$U_\gamma = m_a\, c_v T_a \quad (7)$$

unde c_v reprezintă căldura specifică izocoră a gazului.

Prin prelucrarea relațiilor (6) și (7) se obține:

$$u_\alpha = \frac{U_\alpha}{m_{ad}} = \left(1 + \gamma_r \frac{T_c}{T_1}\right) c_v T_1 \left[\frac{J}{\text{kg}}\right] \quad (8)$$

$$u_\gamma = \frac{U_\gamma}{m_{ad}} = (1+\gamma_r)\, c_v T_a \left[\frac{J}{\text{kg}}\right] \quad (9)$$

Pe baza relațiilor (3), (5), (8) și (9) rezultă:

$$\varphi_a = \frac{(1+\gamma_r)\frac{\alpha-1}{\alpha}\cdot\frac{T_a}{T_1} - 1}{1 + \gamma_r\frac{T_c}{T_1} - (1+\gamma_r)\frac{T_a}{T_1}}\cdot\frac{R}{c_v} \quad (10)$$

Observînd că $\frac{R}{c_v} = k - 1$ și notînd cu:

$$n_a = 1 + \frac{k-1}{\varphi_a} \quad (11)$$

coeficientul de adiabaticitate a admisiei, relația (10) permite determinarea temperaturii T_a:

$$T_a = T_1 \frac{n_a \alpha}{1 + n_a(\alpha - 1) + \left(n_a \frac{T_1}{T_c} - 1\right)\frac{p_c}{p_a}} \quad (12)$$

Studiul procesului de evacuare

Scăderea temperaturii gazului în timpul evacuării prezintă o importanță deosebită în realizarea efectului frigorific al detentorului. Schematizarea procesului de evacuare [1] este arătată în figura 4.

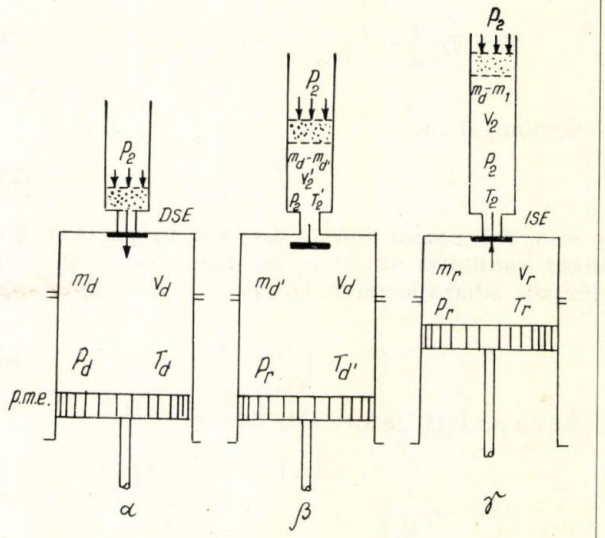
În momentul *DSE*, cantitatea m_d de gaz aflată în cilindru ocupă volumul total V_d, la parametrii p_d și T_d (fig. 4, α).

La finele etapei de evacuare la V = const., cantitatea de gaz $m_d - m_{d'}$ care a părăsit cilindrul ocupă în conducta de evacuare un volum V_2, la parametrii p_2, $T_{2'}$, fiind separată de restul gazului evacuat printr-un piston imaginar, aflat sub acțiunea contrapresiunii p_2 (fig. 4, β).

În momentul *ISE*, cantitatea de gaz rezidual m_r din cilindru ocupă volumul V_r, la parametrii p_r și T_r. Cantitatea de gaz evacuată $m_{ev} = m_d - m_r$, egală cu cea admisă m_{ad}, ocupă în conducta de evacuare un volum V_2, la parametrii p_2 și T_2 (fig. 4, γ). Obținerea unei temperaturi T_2 cît mai joase prezintă o mare importanță în asigurarea unor indici economici superiori ai instalației echipate cu detentor cu piston. Pentru determinarea acestei temperaturi se aplică ecuația bilanțului energetic:

$$Q_{p_e} = \Delta U + L_{\alpha-\gamma} \quad (13)$$

Fig. 4.



unde Q_{p_e} reprezintă schimbul de căldură cu pereții în timpul evacuării.

Se notează cu:

$$\xi_e = \frac{Q_{p_e}}{\Delta U} = 1 + \frac{L_{\alpha-\gamma}}{\Delta U} \quad (14)$$

coeficientul care ține seamă de acest schimb de căldură, astfel că:

$$\varphi_e = 1 - \xi_e = \frac{L_{\alpha-\gamma}}{U_\alpha - U_\gamma} \quad (15)$$

Se procedează la determinarea mărimilor care intervin în relația (15):

$$L_{\alpha-\gamma} = \int_{V_{d'}}^{V_r} p_r dV + \int_0^{V_2} p_2\, \mathrm{d}V = p_r(V_r - V_{d'}) + p_2 V_2 \quad (16)$$

$$U_\alpha = m_d c_v T_d \quad (17)$$

$$U_\gamma = U_r + U_2 = m_r c_v T_r + m_{e_1} c_v T_2 \quad (18)$$

Ținînd seama de definiția lui γ_r rezultă:

$$l_{\alpha-\gamma} = \frac{L_{\alpha-\gamma}}{m_{ev}} = \left[T_2 - \gamma_r\left(\frac{\varepsilon}{\rho} - 1\right)T_r\right] R\left[\frac{J}{\text{kg}}\right] \quad (19)$$

$$u_\alpha = \frac{U_\alpha}{m_{ev}} = (1+\gamma_r)\, c_v T_d \left[\frac{J}{\text{kg}}\right] \quad (20)$$

$$u_\gamma = \frac{U_\gamma}{m_{ev}} = (T_2 + \gamma_r T_r)\, c_v \left[\frac{J}{\text{kg}}\right] \quad (21)$$

Pe baza relațiilor (15), (19), (21) se obține:

$$\varphi_e = \frac{T_2 - \left(\frac{\varepsilon}{\rho} - 1\right)\gamma_r T_r}{(1+\gamma_r)\, T_d - T_2 - \gamma_r T_r}\cdot\frac{c_v}{R} \quad (22)$$

Se notează cu:

$$n_e = 1 + \frac{k-1}{\varphi_e} \quad (23)$$

coeficientul de adiabaticitate al evacuării, astfel că relația (22) permite determinarea lui T_2:

$$T_2 = T_d \frac{1}{n_e} \cdot \frac{\frac{p_d}{p_r} + n_e\left(1 - \frac{\rho}{\varepsilon}\right) - 1}{\frac{p_d}{p_r} - \frac{\rho}{\varepsilon} \cdot \frac{T_d}{T_r}} \tag{24}$$

Se notează cu:

$$\varphi_r = \frac{T_{d'}}{T_r} \tag{25}$$

și se aplică ipoteza potrivit căreia în timpul evacuării libere cantitatea variabilă de gaze din cilindru se destinde adiabatic reversibil [4]:

$$\frac{T_{d'}}{T_d} = \left(\frac{p_r}{p_d}\right)^{\frac{k-1}{k}} \tag{26}$$

În consecință, relația (24) devine:

$$T_2 = T_d \frac{1}{n_e} \cdot \frac{1 + \left[n_e\left(1 - \frac{\rho}{\varepsilon}\right) - 1\right]\frac{p_r}{p_d}}{1 - \varphi_r \frac{\rho}{\varepsilon}\left(\frac{p_r}{p_d}\right)^{\frac{1}{k}}} \tag{27}$$

Expresia raportului de temperaturi T_2/T_1

Pentru un raport Π de presiuni impus, economicitatea detentorului depinde de raportul θ între temperatura de evacuare T_2 a gazului și cea inițială T_1:

$$\theta = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_2}{T_d} \cdot \frac{T_d}{T_a} \cdot \frac{T_a}{T_1} \tag{28}$$

Se observă că:

$$\frac{T_d}{T_a} = \left(\frac{\alpha}{\varepsilon}\right)^{n_d - 1} \tag{29}$$

$$p_d = p_a\left(\frac{\alpha}{\varepsilon}\right)^{n_d} \tag{30}$$

$$T_{d'} = T_d\left(\frac{p_r}{p_d}\right)^{\frac{k-1}{k}} = T_d\left[\frac{(\varepsilon/\alpha)^{n_d}}{\pi}\right]^{\frac{k-1}{k}} \tag{31}$$

$$p_c = p_r \rho^{n_c} \tag{32}$$

$$T_c = T_r \rho^{n_c - 1} = T_{d'} \frac{\rho^{n_c - 1}}{\varphi_r} \tag{33}$$

Rezultă imediat că:

$$T_c = T_a \frac{\rho^{n_c - 1}}{\varphi_r \pi^{\frac{k-1}{k}}} \left(\frac{\varepsilon}{\alpha}\right)^{\frac{k - n_d}{k}} \tag{34}$$

Pe baza relațiilor (32) și (34), expresia (12) duce la obținerea raportului T_a/T_1:

$$\frac{T_a}{T_1} = n_a \alpha \frac{1 - \frac{\varphi_r}{\varepsilon}\left(\frac{\rho^k}{\pi}\right)^{\frac{1}{k}}\left(\frac{\varepsilon}{\alpha}\right)^{\frac{n_d}{k}}}{1 + n_a(\alpha - 1) - \frac{\rho^{n_c}}{\pi}} \tag{35}$$

De asemenea, expresia (27) duce la obținerea raportului T_2/T_d:

$$\frac{T_2}{T_d} = \frac{1}{n_e} \cdot \frac{1 + \left[n_e\left(1 - \frac{\rho}{\varepsilon}\right) - 1\right]\frac{(\varepsilon/\alpha)^{n_d}}{\pi}}{1 - \frac{\varphi_r}{\varepsilon}\left(\frac{\rho^k}{\pi}\right)^{\frac{1}{k}}\left(\frac{\varepsilon}{\alpha}\right)^{\frac{n_d}{k}}} \tag{36}$$

Dacă se corelează expresiile (29), (35) și (36) pe baza relației (28) se obține:

$$\theta = \frac{T_2}{T_1} = \frac{n_a}{n_e} \cdot \frac{\varepsilon}{\pi} \cdot \frac{\pi\left(\frac{\alpha}{\varepsilon}\right)^{n_d} + n_e\left(1 - \frac{\rho}{\varepsilon}\right) - 1}{1 + n_a(\alpha - 1) - \frac{\rho^{n_c}}{\pi}} \tag{37}$$

unde:

$$\pi = (1 - \Psi_a)(1 - \Psi_e)\Pi = \Psi \cdot \Pi \tag{38}$$

Randamentul adiabatic al detentorului

Ținînd seamă de definiția acestui randament [6] rezultă:

$$\eta_{ad} = \frac{\Delta i}{\Delta i_s} = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_{2s}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_{2s}} = \frac{1 - \frac{T_2}{T_1}}{1 - \frac{T_{2s}}{T_1}} = \frac{1 - \theta}{1 - \Pi^{\frac{1-k}{k}}} \tag{39}$$

unde i_{2_s} și T_{2_s} reprezintă entalpia, respectiv temperatura la finele unei destinderi izentropice în intervalul de presiuni definit de Π.

În consecință:

$$\eta_{ad} = \frac{1}{1 - \Pi^{\frac{1-k}{k}}}\left[1 - \frac{n_a}{n_e} \cdot \frac{\varepsilon}{\pi} \cdot \frac{\pi\left(\frac{\alpha}{\varepsilon}\right)^{n_d} + n_e\left(1 - \frac{\rho}{\varepsilon}\right) - 1}{1 + n_a(\alpha - 1)\frac{\rho^{n_c}}{\pi}}\right] \tag{40}$$

Debitul de gaz al detentorului

Notînd cu $n\left[\frac{\text{rot}}{\text{min}}\right]$ turația detentorului, rezultă că debitul masic [2] de gaz destins în detentor este precizat de expresia:

$$\mathring{m} = \frac{n}{60} m_{ad} \quad \left[\frac{\text{kg}}{s}\right] \tag{41}$$

unde m_{ad} reprezintă cantitatea de gaz admisă la fiecare rotație.

Se mai notează cu:

$$\eta_v = \frac{m_{ad}}{m_{V_s}} \tag{42}$$

coeficientul de umplere cu gaz a volumului cursei pistonului $V_s = \frac{\pi d^2}{4} s$, observînd că:

$$m_{V_s} = \frac{p_1 V_s}{R T_1} \tag{43}$$

reprezintă cantitatea de gaz care ar putea fi introdus în volumul V_s, la parametrii p_1 și T_1 din conducta de admisie.

În consecință:

$$\mathring{m} = \frac{n}{60} \eta_v \frac{p_1 V_s}{R T_1} \tag{44}$$

Se observă că:

$$\eta_v = \frac{m_a - m_c}{m_{V_s}} = \frac{m_a}{m_{V_s}}\left(1 - \frac{m_c}{m_a}\right) = \\ = \frac{p_a}{p_1} \cdot \frac{T_1}{T_a} \cdot \frac{V_a}{V_s}(1 - g_c) \tag{45}$$

unde:

$$g_c = \frac{m_c}{m_a} = \frac{\gamma_r}{1 + \gamma_r} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{p_c}{p_a} \cdot \frac{T_a}{T_c} = \\ = \frac{\varphi_r}{\varepsilon}\left(\frac{\rho^k}{\pi}\right)^{\frac{1}{k}}\left(\frac{\varepsilon}{\alpha}\right)^{\frac{n_d}{k}} \tag{46}$$

reprezintă participaţia masică a gazului rezidual.

În consecinţă, corelînd relaţiile (45), (46) şi (35), se obţine:

$$\eta_v = \frac{1}{n_a} \cdot \frac{1 - \Psi_a}{\varepsilon - 1}\left[1 + n_a(\alpha - 1) - \frac{\rho^{n_c}}{\pi}\right] \tag{47}$$

Ultima relaţie permite exprimarea debitului masic în modul următor:

$$\mathring{m} = \frac{n}{60} \cdot \frac{p_1 V_s}{R T_1} \cdot \frac{1}{n_a} \cdot \frac{1 - \Psi_a}{\varepsilon - 1}\left[1 + n_a(\alpha - 1) - \frac{\rho^{n_c}}{\pi}\right] \tag{48}$$

Puterea frigorifică a detentorului

Notînd cu:

$$q_o = c_p(T_1 - T_2) = \frac{k}{k - 1} R T_1(1 - \theta) \qquad \left[\frac{J}{\text{kg}}\right] \tag{49}$$

puterea frigorifică specifică a gazului, rezultă că puterea frigorifică a detentorului este exprimată de relaţia:

$$\mathring{Q}_o = \mathring{m} \cdot q_o \qquad [W] \tag{50}$$

unde c_p reprezintă căldura specifică izobară a gazului.

Puterea mecanică a detentorului

Deoarece detentorul realizează efectul frigorific prin evacuarea în exterior a energiei mecanice, prezintă interes şi determinarea lucrului mecanic al diagramei de calcul:

$$L_D = L_{a'a} + L_{ad} - |L_{dr'}| - |L_{rc}| \tag{51}$$

În final, rezultă lucrul mecanic specific al gazului:

$$l_D = \frac{L_D}{m_{ad}} = R T_1(1 + \gamma_r)\left[\frac{\alpha - 1}{\alpha} + \frac{1 - \left(\frac{\alpha}{\varepsilon}\right)^{n_d - 1}}{n_d - 1} - \right. \\ \left. - \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\varepsilon}{\alpha}\left(1 - \frac{\rho}{\varepsilon}\right) - \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\rho}{\alpha} \cdot \frac{\rho^{n_c - 1} - 1}{n_c - 1}\right] \frac{T_a}{T_1}\left[\frac{J}{\text{kg}}\right] \tag{52}$$

unde T_a/T_1 şi γ_r se determină pe baza relaţiilor (35) şi (46).

Cunoscînd $\dot{m}$ şi l_D, rezultă puterea mecanică corespunzătoare diagramei de calcul al detentorului:

$$P_D = \dot{m} \cdot l_D \qquad [W] \tag{53}$$

Optimizarea gradului de admisie al detentorului

Pe baza relaţiilor originale de calcul, stabilite pentru mărimile caracteristice ale detentorului, a fost elaborat un program de studiu al detentorului-compresor DK-50, cu care este echipată instalaţia de azot lichid a Institutului de fizică atomică al Filialei din Cluj-Napoca a R.S.R. Alegerea acestui detentor ca obiect de studiu teoretic a fost dictată de necesitatea de a confrunta rezultatele obţinute prin calcul cu cele experimentale. Volumul informaţiilor experimentale publicate în literatura de specialitate referitoare la detentoarele cu piston este foarte redus, datorită dificultăţilor legate de funcţionarea la temperaturi joase a acestor maşini. Din acest punct de vedere, detentorul DK-50 reprezintă o excepţie pozitivă, în sensul că datele experimentale privind acest detentor sînt mult mai numeroase. Problema centrală a studiilor experimentale efectuate în ultimii ani se referă la precizarea valorii optime a gradului de admisie ε_a. Înainte de efectuarea acestor cercetări, proiectarea detentoarelor se execută pe baza unor valori $\varepsilon_a = 10—15\%$ preluate în mod mecanic din practica maşinilor cu abur. Primele cercetări experimentale [5] au scos în evidenţă faptul că randamentul adiabatic devine maxim pentru $\varepsilon_a^{opt} = 20—30\%$.

Pentru fundamentarea teoretică a gradului optim de admisie în programul de cercetări teoretice realizat cu ajutorul unui calculator electronic IBM 360/40 a fost ales, ca parametru principal, gradul de admisie. Datele iniţiale de calcul sînt următoarele:

$d = 28$ mm, $s = 130$ mm, $n = 285$ $\frac{\text{rot}}{\text{min}}$, $p_1 = 200$ bar, $p_2 = 16$ bar, $T_1 = 293°K$, $\varepsilon_0 = 7{,}5\%$, $\varepsilon_c = 8\%$, $n_d = 1{,}23$ $n_c = 1{,}12$, $\Psi_a = 12\%$, $\Psi_e = 6\%$, $\varphi_a = 1{,}04$, $\varphi_e = 1{,}05$ şi $k = 1{,}43$.

Se desprind următoarele concluzii:

— gradul de admisie ε_a exercită o influenţă importantă asupra variaţiei temperaturilor în punctele caracteristice ale diagramei de calcul, care este arătată în figura 5. Se constată că, pe măsură ce ε_a creşte, temperatura T_a scade lent, dar rămîne permanent superioară temperaturii T_1 din conducta de admisie. Spre deosebire de T_a, temperatura T_d creşte o dată cu ε_a, consecinţă a reducerii volumului afectat procesului de destindere. Deşi T_d creşte, se constată că temperaturile $T_{d'}$ şi T_c la finele evacuării libere şi recomprimării acuză o scădere la mărirea lui ε_a. Aceasta este o consecinţă a faptului că mărirea presiunii p_d la începutul evacuării libere joacă un rol mai important decît creşterea temperaturii T_d la mărirea lui ε_a. În final, se constată că temperatura T_2 a gazului evacuat prezintă iniţial o uşoară scădere, atinge o valoare minimă $T_{2min} = 191°K$ (—82°C), pentru $\varepsilon_a^{opt} = 20—25\%$, după care înregistrează o creştere continuă, lentă;

— existenţa unei temperaturi minime de evacuare T_{2min} duce la un raport minim de temperaturi $\theta_{min} = 0{,}652$, pentru care randamentul adiabatic devine maxim, şi anume $\eta_{ad}^{max} = 65{,}5\%$. Curba $\eta_{ad} = f(\varepsilon_a)$ este reprezentată în figura 6;

— după cum rezultă din figura 7, la mărirea lui ε_a, coeficientul η_v creşte practic liniar, în timp ce coeficientul γ_r acuză o scădere din ce în ce mai lentă. În ceea ce priveşte puterea frigorifică specifică q_0, aceasta, evident, prezintă ca şi η_{ad} o valoare maximă $q_o^{max} =$

Fig. 5.

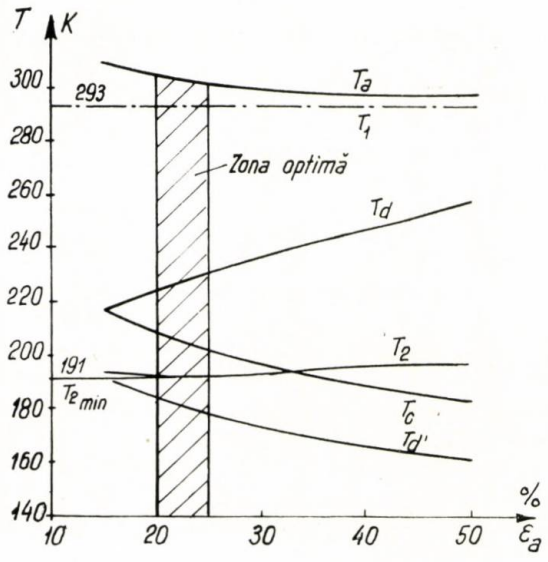


Fig. 6.

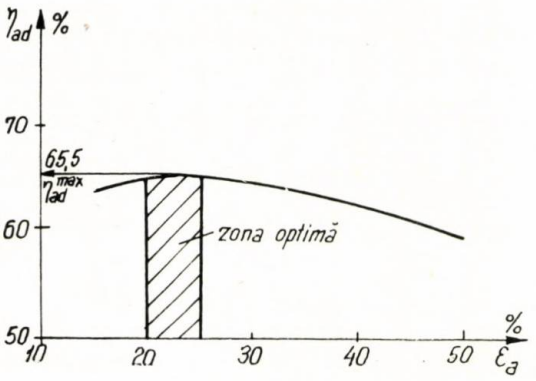
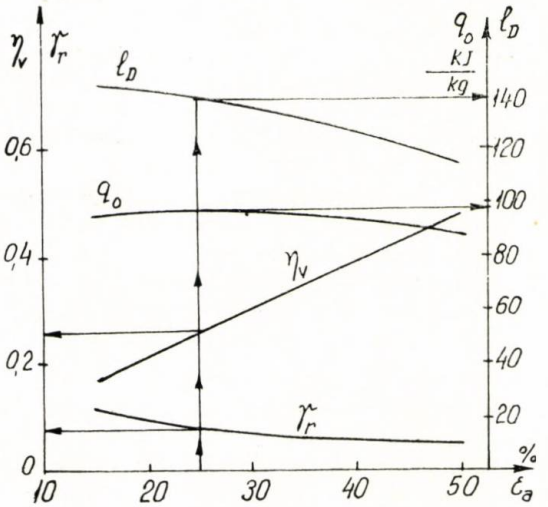
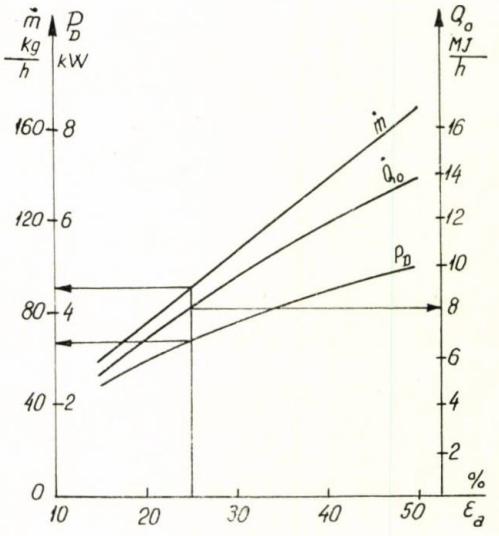


Fig. 7.



= 98 kJ/kg corespunzătoare aceleiași valori ε_a^{opt}. Este interesant de observat că lucrul mecanic specific l_D acuză o scădere continuă la mărirea gradului de admisie; aceasta se explică prin faptul că mărirea lui

Fig. 8.



ε_a este însoțită de reducerea lucrului mecanic specific în procesul de destindere $a - d$;

— după cum era de așteptat (fig. 8), debitul masic destins $\dot{m}$ crește practic liniar cu ε_a. Ținînd seamă de faptul că q_0 variază în limite relativ restrînse, rezultă că puterea frigorifică $\dot{Q}_0$ a detentorului crește continuu o dată cu ε_a. Scăderea lui l_D face ca ritmul de creștere a puterii mecanice P_D a detentorului să fie relativ lent. Pentru $\varepsilon_a = 25\%$ se constată că $\dot{m} = 91{,}2$ kg/h $\dot{Q}_0 = 8{,}2$ MJ/h = 2,28 kW (1960 kcal/h) și $P_D = 3{,}3$ kW.

Concluzii

În lucrare este dezvoltată o metodă originală de studiu al proceselor termogazodinamice de lucru ale detentoarelor cu piston. Pe baza unor schematizări originale ale proceselor de umplere și evacuare, este stabilită expresia raportului θ între temperatura de evacuare T_2 și cea inițială T_1. Se demonstrează că acest raport devine minim pentru o anumită valoare, optimă, a gradului de admisie ε_a^{opt}. Sînt deduse expresiile randamentului adiabatic η_{ad}, debitului $\dot{m}$, puterii frigorifice $\dot{Q}_o$ și puterii mecanice P_D a detentorului cu piston. Sînt prezentate unele rezultate, obținute cu ajutorul calculatorului electronic, privind variația mărimilor η_{ad}, $\dot{m}$, $\dot{Q}_o$, P_D la modificarea gradului de admisie ε_a.

Bibliografie

1. Radcenco, Vs., Buletinul I.P.B., **27**, nr. 3, 1965, p. 79–100.
2. Radcenco, Vs., Buletinul I.P.B., **27**, nr. 4, 1965, p. 103–120.
3. Radcenco, Vs., Construcția de mașini, nr. 1, 1968, p. 35–40.
4. Radcenco, Vs., St. cerc. energ. electrot. nr. 3, 1968, p. 611.
5. Radcenco, Vs., Teză de doctorat, 1967.
6. Radcenco, Vs., St. cerc. energ. electrot., nr. 2, 1968, p. 325.
7. Radcenco, Vs. Rev. Roum. Scien. Techn., **14**, nr. 1, 1969, p. 111.
8. Doll, R., Eder, Fx., Neuartige Expansionsmaschine zur Erzeugung tiefer Temperaturen. Kältetechnik, nr. 1, 1964, p. 5.
9. Gridin, V. B., Kislorad, nr. 3, 1959, p. 16.
10. Golovinţov, A. G., Sbornik MVTU-Bauman, nr. 75, 1958, p. 21.
11. Arharov, A. M., Energhia, 1964, p. 291–354.

SEBASTIAN APOSTOLACHE

Efectul soluțiilor constructive asupra coroziunii fisurante sub sarcină

D.C. 620.197:661.56:631.84.

Some general and special designing solutions are suggested for preventing the corrosion in the N fertilizer industry with examples from urea-, ammonium nitrate-and azotic acid plants.
The incorrect assembling from the corrosion viewpoint of the different details of technological installations, due in some cases to an erroneous designing conception, can lead to a rapid destruction of the installations, whereas a rational modification can markedly reduce the effects of corrosion. [1, 2, 3].

1. Soluții constructive generale pentru prevenirea coroziunii

Acțiunea simultană a unui efort unitar și a mediului corosiv asupra unui aliaj metalic poate produce coroziunea fisurantă sub sarcină. Tensiunile care produc fisurile și crăpăturile pot proveni din operațiile de prelucrare a metalului (tensiuni remanente), din suduri, din tratamente termice, precum și din condițiile de exploatare a utilajului.

Cordoanele de sudură sînt aproape întotdeauna focare de coroziune. Corodarea poate fi evitată prin alegerea materialului sudat, a compoziției electrozilor și a tratamentului termic al piesei sudate, cît și prin execuția corespunzătoare a îmbinărilor sudate (fig. 1).

Prelucrarea pieselor metalice poate duce la creșterea vitezei de coroziune fisurantă sub sarcină, dacă în urma acestor operații crește rugozitatea pieselor metalice, crește tensionarea suprafeței și se modifică structura metalurgică superficială.

Metodele de combatere a coroziunii fisurante sub sarcină constă în reducerea tensiunii, îndepărtarea condițiilor înconjurătoare agresive, selectarea unui material mai rezistent și finisarea suprafeței.

Fisurile corosive pot apărea cînd au loc umeziri și uscări alternative, modificarea concentrației prin diluția unui acid puternic, stagnare de agenți corosivi, concentrarea impurităților prin evaporare, colectarea sedimentelor în recipienții metalici etc.

Coroziunea este accelerată în rosturi înguste, fisuri și în zone de staționare a lichidului corosiv.

În rosturile înguste și în fisurile care apar, în special, la îmbinările elementelor de construcții, crește viteza de coroziune locală, la imersarea totală a acestora, într-un lichid corosiv sau în atmosferă sau prin reținerea picăturilor de apă condensate.

Zonele de staționare a lichidului agresiv produc coroziuni locale sub acțiunea pilelor de concentrație.

Pentru evitarea acestor zone, proiectarea trebuie astfel făcută, încît să permită scurgerea completă a lichidului agresiv, ca, de exemplu, la racorduri de scurgere, funduri de aparate, montarea plăcilor tubulare la schimbătoare de căldură etc. (fig. 2).

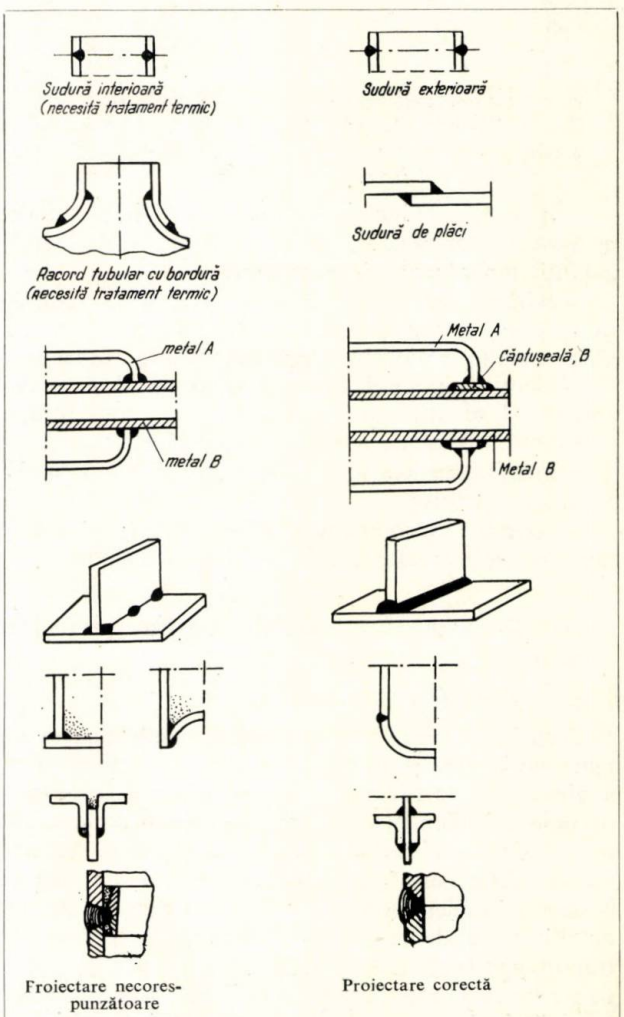
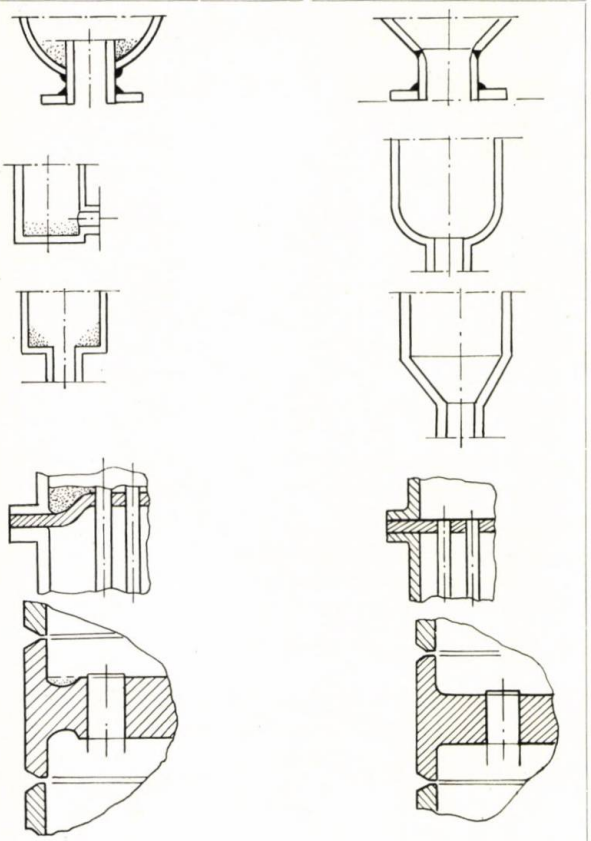


Fig. 1. Exemple de îmbinări prin sudură în vederea prevenirii coroziunii.



Proiectare necorespunzătoare — Proiectare corectă

Fig. 2. Exemple de proiectare de utilaje în vederea evitării zonelor de staționare a lichidului corosiv

În vederea reducerii coroziunii utilajului chimic, în faza de proiectare, se vor asigura următoarele condiții tehnologice de exploatare:

— evitarea alternărilor de medii oxidante și reducătoare, acide și bazice, reci și calde, chiar dacă este un aliaj metalic anticorosiv pentru mediile respective;

— menținerea unui caracter omogen al mediului corosiv și al structurii metalice, prin: concentrație constantă, viteză de curgere constantă etc.;

— menținerea constantă în timp a temperaturii mediului corosiv;

— condiții hidrodinamice care să asigure efecte minime ale coroziunii sub acțiunea eroziunii.

2. **Soluții constructive speciale pentru prevenirea coroziunii**

a. *În fabricile de uree*

Coroziunea cea mai puternică poate apărea la reactoarele de uree, în zonele de intrare a amoniacului, a bioxidului de carbon și a recirculatului (carbamat de amoniu). Pentru reducerea coroziunii se folosește oțel anticorosiv tip 316 L (cu conținut de carbon foarte scăzut, sub 0,03%), cu injectare de aer sau de oxigen, procedeu care este patentat. Firma ESSO, tot cu injectarea de aer sau de oxigen, a experimentat titanul pur (min. 99%). Procedeul nu este patentat, deoarece s-a manifestat coroziune fisurantă sub sarcină. O căptușeală de titan a fisurat datorită impurificării cu fier a suprafeței în timpul prelucrării, la suduri și la curburi [4].

Chiar și în cazul în care reactorul de uree și separatorul sînt construite din oțel inoxidabil tip 316 L, au apărut următoarele tipuri de coroziune [5]:

— coroziunea generală, uniformă, a pereților vaselor datorită scurgerii unui lichid foarte vîscos și corosiv de-a lungul pereților separatorului;

— coroziunea locală, în apropierea celor mai multe suduri în punctele în care amestecul de $NH_3 + CO_2$ venea în contact cu pereții mai reci ai vasului, metalul care a servit la sudură nefiind însă atacat;

— microfisuri corosive la suduri, care pot fi reduse prin folosirea de electrod de sudură cu conținut de mangan mai ridicat.

De asemenea, instalația trebuie pasivizată la intervale regulate, prin umplerea cu acid azotic de 10%.

În S.U.A. se folosește oțel inoxidabil tip 317 L, în locul celui tip 316 L.

b. *În fabricile de azotat de amoniu*

În fabricile de azotat de amoniu, coroziunea poate apărea sub două tipuri [6]:

— coroziunea acidă, uniformă, ce se produce datorită acidului azotic, în instalațiile și utilajele umede (preîncălzitorul de acid azotic, neutralizatorul de amoniac — acid azotic, instalații de concentrare prin evaporare);

— coroziunea sub sarcină, ce se produce datorită azotatului de amoniu, în instalațiile și utilajele uscate (turnul de granulare, uscătoare, răcitoare și transportoare de granule de azotat de amoniu).

Coroziunea acidă este puternic accelerată de temperatură în preîncălzitorul de acid azotic, datorită fierberii nucleice a acestuia pe suprafața tubului, precum și în barbotoarele de acid azotic preîncălzite datorită reacției de neutralizare. Datorită creșterii locale a temperaturilor în urma căldurii de reacție degajate în jurul barbotorului, de circa 175°C, viteza de coroziune crește foarte mult, astfel că barbotorul trebuie înlocuit după 3—6 luni de funcționare. În figurile 3 și 4 sînt redate aspectele barbotoarelor de amoniac construite din V_2A, iar în figura 5, al barbotorului de acid azotic construit din V_4A.

Măsurile anticorosive ce se pot lua sînt următoarele [6]:

— confecționarea sudurilor preîncălzitorului și a barbotorului din titan, care rezistă bine pînă la o temperatură de 175°C;

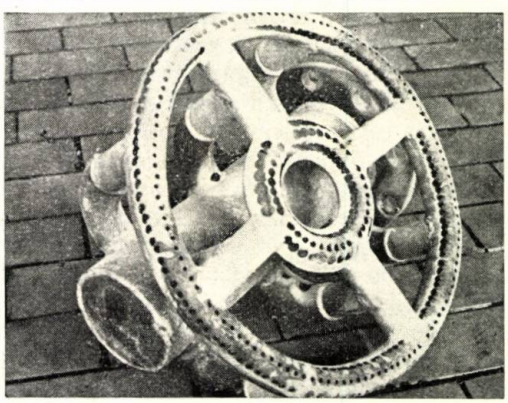


Fig. 3. Barbotor de amoniac din V_2A

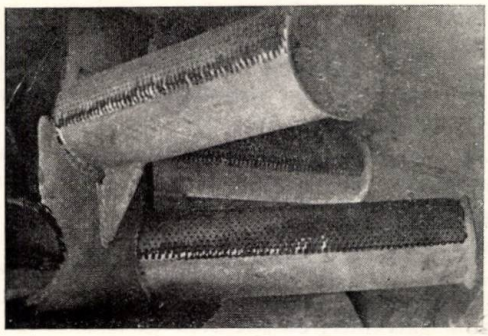


Fig. 4. Barbotor de amoniac din V4A

— reducerea temperaturii în preîncălzitor prin scăderea presiunii aburului, deci a temperaturii de condensare din exteriorul tuburilor;

— proiectarea corespunzătoare a barbotorului;

— reducerea temperaturii de neutralizare, prin efectuarea acesteia sub vid.

Coroziunea sub sarcină, în soluții de azotat de amoniu, a oțelurilor carbon și a oțelurilor inoxidabile este accelerată de următorii factori:

— existența forțelor de tracțiune și a forțelor reziduale;

— scăderea *p*H-ului soluției de azotați.

Materialele metalice rezistente la coroziune sub sarcină, în fabricile de azotat de amoniu, sînt: oțelul inoxidabil 304 L (pentru $pH < 4$ și $t > 115°C$, pentru barbotoare, conducte pentru topitură, benzi, vibratoare, lamelele ventilatoarelor și ale exhaustoarelor) și aluminiul (pentru $pH < 4$ și $t < 115°C$, pentru turnul de granulare, rezervoare, depozit pentru soluție de azotat de amoniu, de concentrație < 85% și $t < 82°C$, pentru echipament electric).

Ionul amoniu este principalul agent corosiv care provoacă coroziunea sub sarcină a aliajelor de cupru. Pe măsură ce *p*H-ul sărurilor de amoniu crește de la acid la neutru, durata de fisurare a cuprului scade la cîteva ore.

Amoniacul, în prezența umidității, provoacă coroziunea sub sarcină a utilajelor de cupru, a cablurilor subterane și a utilajelor electrice de cupru.

Zincul este corodat de soluțiile de azotat de amoniu și amoniac, neputînd fi folosit pentru acoperiri galvanice la protecția panourilor metalice, a schelelor etc.

Aluminiul este foarte rezistent la azotat de amoniu, și de aceea începe să fie tot mai mult folosit la confecționarea rezervoarelor, pentru depozitarea și transportul îngrășămintelor de azot [7].

Astfel, firma Reynolds Metals Co. a constatat că vagoanele cisterne de aluminiu, pentru transportul pe calea ferată a azotatului de amoniu, nu au prezentat coroziuni după 19 ani de funcționare. La rezervoarele de aluminiu, cu o capacitate de pînă la 200 m^3, pentru îngrășăminte lichide cu azot, după 4 ani de funcționare s-a observat o coroziune foarte slabă.

Aliajele de aluminiu rezistă bine la coroziunea amoniacului anhidru și soluție, a azotatului de amoniu, a ureei și a îngrășămintelor mixte.

Aluminiul mai prezintă și o serie de avantaje tehnico-economice, astfel:

— nu decolorează și nu impurifică soluțiile de azotat;

— nu mărește pericolul de explozie a soluțiilor de azotat;

— nu necesită inhibitori de coroziune, care pot dăuna culturilor vegetale.

Din această cauză, aluminiul devine un material metalic tot mai necesar în fabricile de azotat de amoniu. Chiar și manșoanele ce acoperă izolația termică a conductelor nu se mai fac din tablă de fier, ci din tablă de aluminiu, datorită calității lui anticorosive în mediu de azotat și în condiții atmosferice, cît și calităților economice și estetice.

c. *În fabricile de acid azotic*

Dacă se poate spune că este rezolvată problema coroziunii acide, uniforme, prin utilizarea oțelurilor inoxidabile austenitice la fabricarea acidului azotic, în schimb coroziunea sub sarcină și coroziunea intergranulară a acestor oțeluri în mediu de acid azotic au ridicat o serie de probleme.

Astfel, în fabricarea acidului azotic, la coloana de degazare a acidului azotic de 55%, care funcționează la presiunea de 4 atm și la temperatura de 60°C a apărut coroziunea pe racordul de intrare a aerului și în peretele coloanei din zona racordului de intrare a aerului, după circa 34 de luni de funcționare. Coroziunea se datorește tensiunilor reziduale în urma sudurii.

Un alt caz de coroziune, datorită însă vibrațiilor, s-a produs la răcitorul final pentru gaze nitroase, în care pătrunde acid azotic de 35%, la presiunea de 4 atm și la temperaturi între 170 și 230°C. După circa 28 luni de funcționare, țevile din V_2A ale răcitorului, datorită vibrațiilor, s-au corodat și s-au forfecat în șicane. Gazele nitroase au pătruns în spațiul de apă al răcitorului și au corodat capacul răcitorului, care este din oțel carbon. De asemenea, au apărut coroziuni chiar în spațiul de gaze nitroase și anume, la compensator, la partea inferioară, deși este din oțel inoxidabil V_2A.

Coroziunea apărută la compensatorul din V_2A se datorește tensiunilor reziduale în urma sudării și prelucrării prin îndoire.

La coloanele de absorbție a oxizilor de azot, după circa 5 ani de funcționare, s-au constatat coroziuni puternice în zona de curbură a fundurilor bombate,

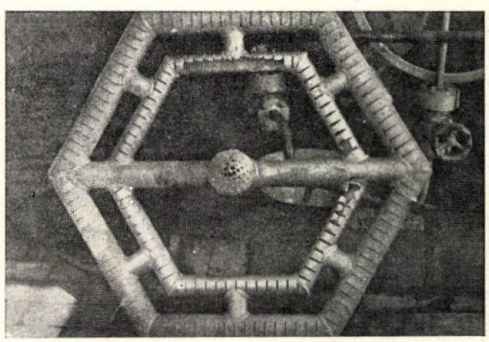


Fig. 5. Barbotor de acid azotic din V2A

pe o adîncime de circa 5—6 mm în interior. Distrugerea materialului din V_2A prin coroziune s-a manifestat pe toată suprafaţa curbată, pe circumferinţă. Această coroziune se datoreşte sensibilizării materialului în urma prelucrărilor mecanice prin deformare (ambutisare), ceea ce a dus la o coroziune intercristalină sau intergranulară. În timpul ambutisării, care s-a efectuat la cald, oţelul inoxidabil V_2A a atins temperaturi la care reţeaua cristalină a fost distrusă, parţial sau total. Deoarece raza de curbură era prea mică, acest fenomen s-a accentuat, mai ales că fundul avea un diametru de circa 3 000 mm şi nu era executat din petale. În plus, nu a fost supus unor tratamente termice după ambutisare. Pentru evitarea coroziunii în acest sens, este necesar ca proiectarea să prevadă executarea fundurilor din petale, prin ambutisare individuală, asigurînd după sudură tratamentul termic corespunzător.

3. Concluzii

Pentru reducerea coroziunii aparaturii în industria chimică, nu este suficientă numai alegerea adecvată a materialului de construcţie, ci şi adoptarea unor soluţii constructive, în faza de proiectare, care să reducă la minimum pericolul coroziunii. Materialele cu rezistenţă mare la coroziune, în condiţii obişnuite de exploatare, pot deveni sensibile la coroziune, în cazul unei proiectări şi construcţii defectuoase, datorită unor transformări în structura materialului sau intensificării agresivităţii mediului de lucru.

Pentru evitarea coroziunii, cauzată de transformări în structura materialului de construcţie, în timpul execuţiei trebuie reduse prelucrările prin deformare, supraîncălzirile locale, prin tratamente termice adecvate, în cazul în care au loc operaţii de deformare a materialului, alegerea corespunzătoare a materialului de bază şi de adaos etc.

Intensificarea corosivităţii mediului de lucru se poate realiza prin formarea unor zone staţionare de fluide sau impurităţi, zone în care se pot produce coroziuni galvanice, ce pot avea ca urmare formarea de produşi de coroziune care accelerează procesul de coroziune (de exemplu, cromul hexavalent, format prin coroziunea oţelului 18 Cr—8Ni în acid azotic, în cantităţi mici, în condiţii staţionare). Este necesar ca prin construcţie să fie asigurate evacuarea fluidelor prin scurgere, precum şi asigurarea unei circulaţii permanente a fluidelor în toate zonele utilajului.

Bibliografie

1. Henthorne, M., Chem. Eng. 78, 1971, nr. 10, p. 127; nr. 25, p. 163.
2. Focşa, V. şi Şerbănescu, C., Coroziunea elementelor şi structurilor metalice. C. D.C.A.S., Bucureşti, 1972.
3. Hagymas, Gh., „Coroziunea şi combaterea ei", CDIPCh. Bucureşti, 1960, p. 203.
4. Krystow, P. E., Chem. Eng. Progress 67, 1971, nr. 4.
5. * * * Nitrogen nr. 73, sept-oct. 1971, p. 36; Ind. Ingr. Ch. Ind. Ch. Anorg. nr. 1, 1972, p. 5.
6. Muus, R. F., Chem. Eng. 74, nr. 14, 1967, p. 108.
7. * * * Nitrogen nr. 39, ian—febr. 1966, p. 36.

* * *

brevete

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA SĂPUNURILOR BIBAZICE DE PLUMB, FOLOSITE CA STABILIZATORI AI POLICLORURII DE VINIL

BREVET NR. 55965

Invenţia se referă la obţinerea unor săpunuri bibazice de plumb. În scopul evitării impurităţilor, prin procedeul propus săpunurile respective se precipită din soluţii apoase de săpunuri alcaline. Precipitarea se face la o temperatură de 35—50°C cu soluţii apoase diluate de săruri bibazice de plumb ale acizilor alifatici monocarboxilici, avînd cel mult 8 atomi de carbon în moleculă.

La precipitarea săpunurilor bibazice de plumb se foloseşte un raport molar săpun alcalin: sare bibazică de plumb a acizilor alifatici monocarboxilici egal cu 2:1.

Soluţiile de săruri bibazice de plumb ale acizilor alifatici monocarboxilici folosite la precipitare se obţin prin solvirea acestor săruri în apă dedurizată sau în apă de condens.

Autori:	Titular:
chim. Dan Cornilescu ing. Teodor Wexler ing. Ştefan Mohai ing. Emil Ortenberg ing. Marin Radu	Uzina de medicamente — Bucureşti
Dosar: 59996	Int. cl.: C 07 c 51/52
Data înregistrării: 15.05.1969	Cl.: 12 0, 11
Data publicării: 02.08.1973	C.Z.U.: 667.7 547.2/6

COLORANT OLIV DE SULF

BREVET NR. 56124

Invenţia se referă la prepararea unui colorant oliv din sulf pentru vopsirea fibrelor textile, obţinut prin procedeul coacerii cu polisulfură de sodiu.

Colorantul se obţine prin tratarea acidului 1-clor-2-nitrobenzen-4-sulfonic cu polisulfură de sodiu, la temperatura de 90—95°C, încălzirea treptată, pentru evaporarea apei din masa de reacţie, şi coacerea masei într-un cuptor rotativ, la temperatura de 235°C, timp de 4 ore.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se folosesc materii prime uşor accesibile, acidul 1-clor-2-nitrobenzen-4-sulfonic obţinîndu-se prin nitrarea acidului p-clorbenzensulfonic, deşeu rezultat la fabricarea DDT;

— colorantul obţinut are o putere mare de pătrundere, un grad mare de egalizare şi este practic lipsit de substanţe insolubile, ceea ce duce la vopsiri uniforme şi egale ale fibrelor textile.

Autori:	Titular:
ing. Gheorghe Lupuşor ing. Dumitru Dobrescu ing. Augustin Moldovanu	Uzina chimică „Colorom" — Codlea
Dosar nr.: 66605	Int. cl.: C 09 b 49/02
Data înregistrării: 17.04.1971	Cl.: 22 d, 2
Data publicării: 24.12.1973	C.Z.U.: 668.815

VICTOR I. POP
ȘERBAN I. IONESCU-HOMORICEANU

Determinarea tratabilității biologice a apelor reziduale din rafinăriile de petrol

V. Degradarea acizilor naftenici și a acizilor sulfonici *

D.C. 628. 35: 665. 6

The naphtenic and sulphonic acids are permanent impurifiers of the residual waters in oil refineries, but few experimental works describe the behaviour of the biological systems with activated sludge in their presence.
By obtaining a biological sludge specially adapted to the naphtenic acids, it has been possible to achieve a biological degradation in a proportion of 97% during a 6-hour treatment. The sulphonic acids have no harmful influence on the biological system, but reduce the oxigen transfer and degrade only partially increasing the oxidability of the effluent treated. An original hypothesis is suggested for the utilization of the naphtenic acids as a growth substratum by the micro-organisms.

Acizii naftenici și acizii sulfonici sînt impurificatori permanenți ai apelor reziduale din rafinăriile de petrol, dar puține lucrări experimentale descriu comportarea sistemelor biologice cu nămol activat în prezența acestora.

Datorită structurii lor chimice, acizii naftenici se clasifică printre compușii cei mai rezistenți la transformare biologică și mult timp au fost considerați ca antiseptici. Totuși, și compușii naftenici sînt lent atacați de microbi [1—4].

Deși, datorită rezistenței chimice și proprietăților tensioactive care duc la creșterea gradului de poluare [5] acizii naftenici sînt foarte importanți, datele din literatura care se referă la metodele de tratare a lor sînt foarte reduse; referitor la metodele biologice, se poate semnala numai raportul lui Ferner, care a folosit filtre biologice timp de 3 ani, pentru epurarea unui amestec de ape menajere și ape reziduale, cu conținut de 100—300 mg/l acizi naftenici. Eficiența reducerii concentrației acizilor naftenici a atins 76—96% [6].

În afara naftenaților, în apele reziduale din rafinării mai există acizi sulfonici și sărurile lor, cea mai mare parte fiind solubile în apă [7, 8] și avînd un puternic caracter tensioactiv [5]. Gradul lor de biodegradare variază cu structura lanțului de hidrocarbură, dar sînt considerați „greu biodegradabili" sau „nebiodegradabili" [9, 4, 10].

Tratarea industrială a apelor ce conțin sulfonați de petrol pe cale chimică este descrisă de S c h i n d l e r [11] și H a r r i s o n și colaboratorii [12]. Tratarea biologică a acizilor sulfonici este descrisă în literatură numai pentru detergenții anionici de tip alchil-arilsulfonat, care au o constituție asemănătoare cu sulfonații de petrol [13—19].

Datorită prezenței obișnuite în apele reziduale, în concentrație mare, a acizilor naftenici, biodegradabilității incomplet elucidate și presupusei influențe a acizilor sulfonici asupra sistemelor de tratare a apelor prin nămol activat, au fost inițiate experimentări de laborator pentru determinarea comportării sistemelor de epurare biologică în prezența acestora.

Modul de lucru

Instalația experimentală folosită a fost o instalație continuă, cu nămol activat, cu amestecare completă, în două trepte [9].

Aerarea și amestecarea s-au realizat prin insuflare de aer, debitul acestuia fiind reglat și controlat cu rotametre.

Alimentarea cu apă reziduală în prima treaptă s-a făcut cu o pompă peristaltică, în treapta a II-a apa trecînd prin cădere liberă din primul decantor. Timpii medii de staționare în diferitele unități ale instalației au fost următorii:

aerator treapta I	—	2 1/4 h;
decantor I	—	3/4 h;
aerator treapta II	—	3 3/4 h;
decantor II	—	1 h.

Recircularea nămolului din decantoare s-a realizat, de asemenea, cu o pompă peristaltică, cu un debit de 1/2—1/3 din debitul de alimentare cu apă.

Apa de alimentare a fost preparată în laborator din apă de robinet, la care s-a adăugat leșie naftenică și leșie sulfonică în astfel de cantități, încît să se obțină în final compoziția următoare:

extractibile totale, mg/l	128—153
din care:	
acizi naftenici, mg/l	100—114
acizi sulfonici, mg/l	19—25
cloruri (Cl^-), mg/l	70
CCO, mg O_2/l	550—600
CBO_5, mg O_2/l	46—70

* Nota IV_Rev. Chim. 26, nr. 1, 1975.

După corectarea *p*H-ului la 8,3 ± 0,4, s-au adăugat săruri de azot și fosfor (sulfat de amoniu și fosfat de amoniu) pentru o concentrație finală de 10 mg N/l și 4 mg P/l. Au fost făcute analize pentru fiecare șarjă de apă și, zilnic, pentru efluenții primei și celei de-a doua trepte de epurare, conform metodologiei standardelor românești, cu excepția extractibilelor totale și a acizilor naftenici, pentru care s-a folosit o metodă originală de dozare simultană prin spectroscopie în UV [20].

Nămolul activat a fost obținut prin acomodarea treptată a unui nămol de origine menajeră. Pentru păstrarea concentrațiilor optime de nămol în aeratoare, a fost necesară o evacuare periodică a excesului. În paralel au fost efectuate cîteva determinări respirometrice după tehnica W a r b u r g [21].

Discutarea rezultatelor

Examinînd rezultatele de operare a instalației biologice (fig. 1), se remarcă randamentul mare de îndepărtare a acizilor naftenici (95%) chiar după prima treaptă de aerare de 2 ore. Randamentul treptei a doua, față de propria-i alimentare, este de 48%, iar îmbunătățirea randamentului general este de 3%.

În privința acizilor sulfonici, comportamentul a fost în general cel estimat, randamentul de distrugere a lor oscilînd în jur de 40% după treapta I și 50% per total.

Din analiza curbei de variație a CCO se constată că aceasta reflectă foarte bine comportamentul celor doi impurificatori. Astfel, datorită reducerii mari a concentrației acizilor naftenici în treapta I, CCO scade cu 66%, dar nu mai mult, din cauza acizilor sulfonici remanenți.

În treapta a II-a, reducerea valorii CCO este de 27 sau 10% față de total. Reducerea aceasta se datorește în cea mai mare parte degradării acizilor sulfonici remanenți; paralelismul curbelor concentrației de acizi sulfonici și CCO constituie o dovadă.

În ceea ce privește nămolul activat (tabela 1), se vede că activitatea sa este mai mare în treapta I, unde în proporție de 85% nămolul este format din suspensii biologice. Indicele Mohlman rămîne destul de mic, deoarece flocoanele de nămol sînt mari, dense și se compactează bine. Trebuie făcută o specificație asupra culorii nămolului, care este alb-gălbuie, în comparație cu cea brună, obișnuită.

Tabela 1

CARACTERISTICILE NĂMOLULUI ACTIVAT

	Treapta I	Treapta a II-a
Suspensii totale, mg/l	2500	1500
Suspensii volatile, (% din suspensiile totale)	85	75
Indice Mohlman	32	50

Observațiile microscopice și microbiologice au arătat un foarte mic număr de specii de protozoare, precum și un număr mic de indivizi și numai două tipuri bacteriene.

Determinările respirometrice au demonstrat că viteza de respirație a nămolului în prezența acizilor naftenici bruți din apele reziduale este de trei ori mai mare decît respirația endogenă (fig. 2). În prezența unor acizi naftenici din mostre de puritate avansată, respirația rămîne tot așa de slabă ca și cea endogenă. În acest caz, viteza de respirație crește prin adăugarea unui al doilea substrat respirator: lactoza (fig. 3).

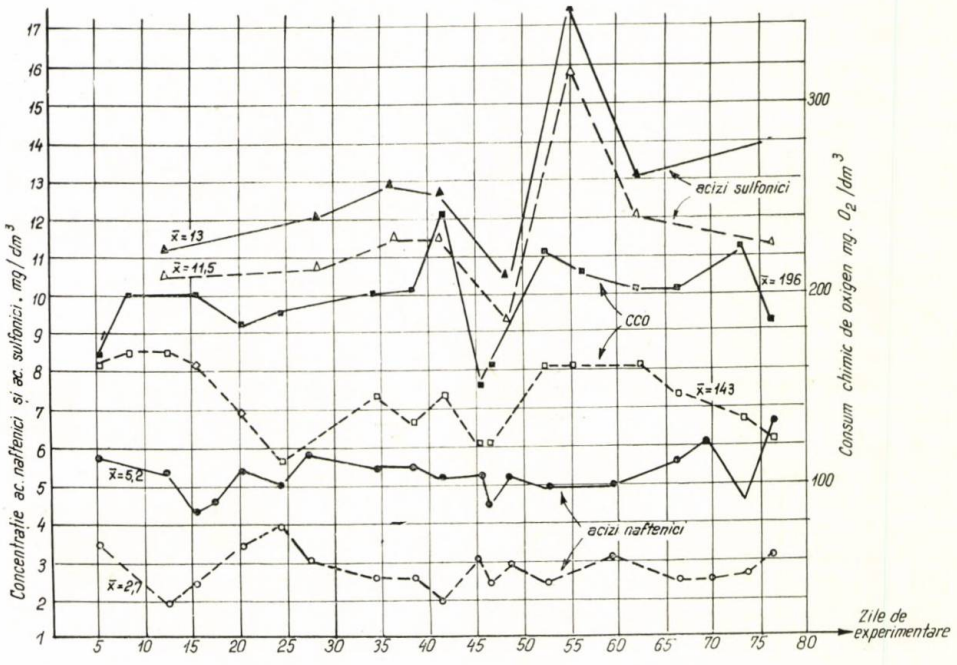


Fig. 1. Rezultatele operării instalației de epurare cu timp de epurare de 6 ore.

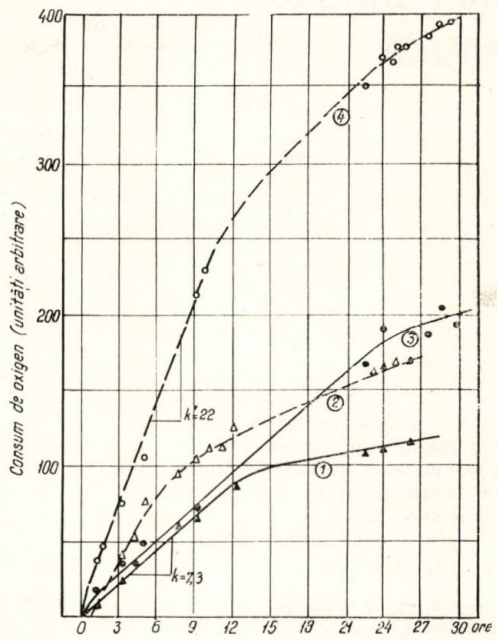


Fig. 2. Consumul respirator al nămolului activat în prezența acizilor naftenici:

① ▲ ▲ ▲ endogen; nămol 1000 p.p.m.
② Δ Δ Δ cu 30 p.p.m. acizi naftenici purificați
③ ● ● ● endogen; nămol 2000 p.p.m.
④ o o o cu 13 p.p.m. acizi naftenici bruți $t = 25°C$

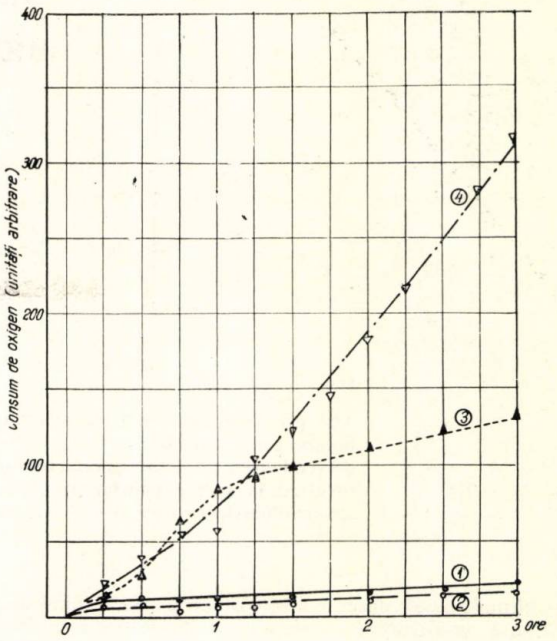


Fig. 3. Consumul respirator al unei culturi bacteriene izolate din nămolul activat în prezența diferitelor substanțe:

① ● ● ● endogen
② o o o cu 100 p.p.m. acizi naftenici purificați
③ ▲ ▲ ▲ cu 1 g/l lactoză
④ ▽ ▽ ▽ cu 1 g/l lactoză și 100 p.p.m. acizi naftenici purificați

Concluzii

Experimentările efectuate confirmă posibilitatea ca acizii naftenici să fie utilizați ca substrat organic de către populații specifice de microorganisme.

Date fiind constatările făcute, se poate emite ipoteza unui mod particular de utilizare a acizilor naftenici. Se poate considera că microorganismele prezente în sistemul experimental nu pot folosi acizii naftenici decît pentru sinteză de material celular, și nu în scopul obținerii de energie. Dacă se adaugă un alt substrat de respirat, acizii naftenici sînt consumați rapid și în proporție mare. Hidrocarburile parafinice pot constitui un astfel de substrat.

Absența unui al doilea substrat pentru respirație ar putea afecta rezultatele exprimentărilor de laborator.

Experimentările efectuate au dovedit posibilitatea epurării biologice a soluțiilor de naftenați în sisteme cu nămol activat, chiar la încărcări mari și la timpi de tratare reduși, dacă se obține în prealabil un nămol special pentru acest substrat. Deoarece bacteriile implicate în degradarea acizilor naftenici sînt specifice, nu se poate vorbi de aclimatizarea unui nămol activat universal, ci de formarea unei populații microbiene specializate.

În ceea ce privește influența acizilor sulfonici, aceasta se rezumă numai la micșorarea eficienței transferului de oxigen, și, datorită biodegradabilității reduse, contribuie la menținerea unei oxidabilități ridicate a efluentului.

Bibliografie

1. Davies, J. B, Petroleum Microbiology, Elsevier Publ. Col. 1967.
2. Oshnitskaja L. K., Azerbaid. Neft. Hoz, **5**, 1947, p. 23.
3. Treccani, V., Ann. Inst. Super. Sanita, **1**, 1965, p. 805.
4. Vaicum, L., comunicare personală.
5. Ceianu, M. și Ionescu-Homoriceanu, S. I., Influența unor compuși tensioactivi asupra gradului de poluare a apelor reziduale din rafinăriile de petrol. Al V-lea Simp. Combaterea Pol. Mediului, Academia R.S.R., București, 28 noiembrie 1972.
6. Ferner, R. R., The Biological Decomposition of Nafphtenic Acids in a Refinary Effluent Stream, V-th World Petroleum Congress, New. York, 1959, Sec. VII. paper nr. 3.
7. Levicki, L. și Tomasik, Z., Chem. Ind., **92**, 3 bis, 1964, p. 155.
8. Sperling, R., Ind. Eng. Chem, **40**, nr. 5, 1948, p. 890
9. Pop, V. I. și Ionescu-Homoriceanu, S. I., Petrol și Gaze, **25**, nr. 3, 1974, p. 144.
10. Vaicum, L., Biodegradabilitatea detergenților. Ed. Academiei R.S.R. București, 1971.
11. Schindler, H., Petr. Refiner. **28**, nr. 10, 1949, p. 152.
12. 12. Harrison, A. F., ș.a. Erdöl Kohle, **19**, nr. 8, 1966, p. 587.
13. Downing, A. L., Bull. CEBEDEAU, nr. 43, **24**, 1959, p. 24.
14. Bogan, R. H. și Sawyer, C. N., Sewage and Industrial Wastes, **26**, nr. 9, 1954, p. 1 068.
15. Degens, P. N., van der Zee, Kommer, J. D. Sewage and Industrial Wastes, **27**, nr. 1, 1955, p. 10.
16. Downing, A. I., Melbourne, K. L. și Bruce, A. M., J. Appl. Chem., 7, 1957, p. 590.
17. McGauhey, P. H. și Klein, S. A., Sewage and Ind. Wastes, **31**, nr. 8, 1959, p. 877.
18. McKinney, R. E. și Donovan, F. J., Sewage and Ind. Wastes, **31**, nr. 6, 1959, p. 690.
19. Sierp, F. și Thiele. J., Vom Wasser, **21**, 1954, p. 197.
20. Moșescu, N. ș.a. Utilizarea spectrelor electronice pentru dozarea compușilor organici din ape reziduale. A II-a Conferință națională, chimie, fizică aplicată, București, 4—7 sept. 1972.
21. Umbreit, W. W. ș.a. Manometric Techniques and Related Methods for the Study of Tissue Metabolism, Burgges Publ, Co., Minneapolis, Minn, 1948.

▲ ▲ ▲

CORNELIU N. ZAHARIA

Spectrofluorimetrie experimentală

D.C. 543.426

The principles on which spectrofluorimetry through the analysis of the molecular luminescence parameters is based are presented. The general characteristics for the determination of some parameters of luminescence are given as well as the factors involved in spectrofluorimetric measurements. Some applications of experimental spectrofluorimetry are described, on the basis of literature data.

În ultimile două decenii spectrofluorimetria a cunoscut o dezvoltare vertiginoasă. Aceasta se datorește progresului tehnic înregistrat în domeniul aparaturii pentru fluorimetrie, cît și aplicării spectrofluorimetriei în domenii foarte diferite. Fiind una dintre cele mai sensibile metode analitice, această tehnică are numeroase aplicații în chimie.

Lucrarea prezintă principiile și unele aplicații ale spectrofluorimetriei cu referiri, în special, la moleculele poliatomice organice în stare condensată, care prezintă o emisie de luminescență. Nu sînt tratate aici tehnicile de fluorescență atomică, fluorescență cu raze X, luminescența cristalelor anorganice, scintilatorii și chemiluminescența.

Parametrii luminescenței

Tranzițiile electronice

Starea electronică moleculară se referă la distribuția electronilor de la atomii care formează molecula. Suma proprietăților electronilor din toți orbitalii electronici individuali constituie starea electronică. O stare electronică moleculară poate fi clasificată după energie (fundamentală, excitată), multiplicitate (singlet, triplet) și simetrie (orientarea spațială a orbitalilor) [1]. Starea fundamentală este starea electronică cu energia cea mai joasă.

O tranziție între două stări energetice ale unei molecule este considerată ca mișcarea unui electron de pe un orbital pe altul. Electronii care formează o legătură simplă se află pe orbitali σ, cei care participă la legătura dublă sau triplă sînt și pe orbitalii π, iar electronii care nu participă la nici o legătură sînt pe orbitali *n* (grupa carbonil) sau *l* (grupa amino). La absorbția luminii, un electron este ridicat pe un orbital cu energie mai mare, notat cu asterisc. Tranzițiile $\sigma \rightarrow \sigma^*$ se fac sub 200 nm și conduc la disociere. Tranzițiile care dau naștere la fluorescență sînt $\pi \leftarrow \pi^*$ și $n \leftarrow \pi^*$ (sau $l \leftarrow a\pi$).

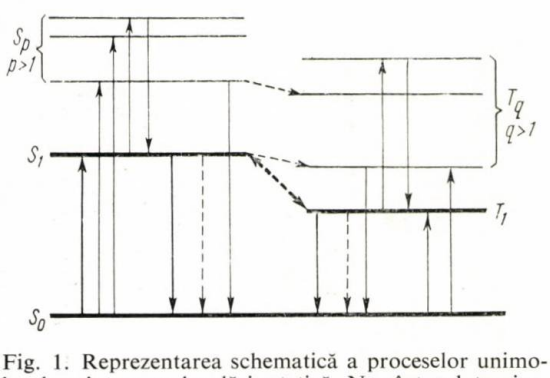


Fig. 1. Reprezentarea schematică a proceselor unimoleculare într-o moleculă ipotetică. Nu sînt redate nivelurile vibraționale și rotaționale. S_0, S_1, S_p — starea electronică fundamentală și stările singlet excitate; T_1, T_q — stări triplet; săgețile → și - - → indică tranzițiile radiative și neradiative.

În cazul unor sisteme electronice care au grupe donoare de electroni (O^-, NH_2, OH) și grupe acceptoare (CO, NO_2) nu se poate considera tranziția la starea excitată ca deplasarea unui electron de pe un orbital pe altul, ci au loc mai multe tranziții care contribuie la tranziția ce se produce în realitate. Stările excitate cu energia cea mai joasă, care rezultă din astfel de tranziții, se numesc stări cu transfer de sarcină (CT).

La ridicarea unui electron pe un nivel excitat spinul său se poate păstra (stare singlet, *S*) sau schimba (stare triplet, *T*). Noțiunea de „singlet" și „triplet" se referă la multiplicitatea stării electronice care descrie gradul de degenerare în absența unui cîmp magnetic perturbator. Majoritatea moleculelor în stare fundamentală sînt în stare singlet, o excepție face oxigenul molecular.

La iradierea unei molecule poliatomice cu lumină din domeniul vizibil și ultraviolet procesele unimoleculare care au loc sînt (fig. 1):

1. Absorbția — tranziția de excitație ($S_o \rightarrow S_1$; $S_o \rightarrow S_p$, $S_o \rightarrow T_1$, $S_o \rightarrow T_q$, $S_1 \rightarrow S_p$, $T_1 \rightarrow T_q$);

2. Luminescența — tranziția de dezexcitare radiativă ($S_1 \rightarrow S_o$, $T_1 \rightarrow S_o$, $S_p \rightarrow S_1$, $S_p \rightarrow S_o$, $T_q \rightarrow S_o$, $T_q \rightarrow T_1$) cuprinde:

a. Fluorescența — tranziția radiativă între stări cu aceeași multiplicitate $S_1 \rightarrow S_o$;

b. Fosforescența — tranziția radiativă între stări cu multiplicitate diferită ($T_1 \rightarrow S_o$);

3. Tranziții neradiative — au loc între nivele vibraționale izoenergetice de la stări electronice diferite ($S_2 - S_1$, $S_p - S_{p-1}$, $T_2 - T_1$, $T_q - T_{q-1}$, $S_1 - S_o$, $S_1 - T_1$, $S_1 - T_q$, $T_1 - S_o$, $T_1 - S_1$, $S_p - T_q$):

a. Conversia internă — tranziția neradiativă între stări cu aceeași multiplicitate (include și relaxarea vibrațională care este o tranziție între diferite nivele vibraționale din cadrul aceleiași stări electronice);

b. „Intersystem crossing" — tranziția neradiativă între stări cu multiplicitate diferită.

În afara acestor procese care implică un foton au fost puse în evidență și procese bifotonice, absorbția a trei fotoni (excitație cu laser). În studiile de luminescență intervin și procese bimoleculare (transfer de energie, formare de complecși, asociate moleculare etc.).

Procesele implicate în fenomenul de luminescență au loc în intervale de timp foarte scurte. Absorbția luminii: 10^{-15} *s*; timpul de viață radiativ al stării singlet excitatea cea mai coborîtă: 10^{-9} *s* ($\pi^* \rightarrow \pi$) la 10^{-6} *s* ($\pi^* \rightarrow n$); timpul de viață radiativ al stării triplet: 10^{-3} *s* ... 10^{+2} *s*; tranziții neradiative: $\sim 10^{-12}$ *s*.

Fenomenul de luminescență

Majoritatea moleculelor la temperatura camerei se află pe nivelul vibrațional cel mai de jos al stării electronice fundamentale. Nivelele rotaționale pentru moleculele în soluție nu pot fi separate spectroscopic și sînt înglobate în nivelele vibraționale care apar ca bande în spectrele înregistrate în domeniul radiațiilor luminoase.

În urma absorbției unei cuante de lumină molecula se află pe un nivel vibrațional al primei stări electronice excitate sau la o stare superioară. Urmează un proces de conversie internă și molecula ajunge în final la nivelul vibrațional cel mai scăzut al primei stări excitate (S_1). De pe acest nivel molecula revine la starea fundamentală, pe unul din nivelele vibraționale, prin emisia de fluorescență (fluorescența imediată). Astfel se explică legea Stokes care afirmă că lungimea de undă a fluorescenței este întotdeauna mai mare decît lungimea de undă a luminii de excitație. Fluorescența anti-Stokes apare foarte rar atunci cînd moleculele sînt excitate termic la un nivel vibrațional mai ridicat al stării fundamentale și apoi urmează absorbția luminii. Emisia la tranziția 0—0 va fi atunci cu o energie mai mare decît energia corespunzătoare tranziției de absorbție.

Emisia de fosforescență este similară cu fluorescența. Ea apare la lungimi de undă mai mari decît excitația, are un timp de viață caracteristic, însă diferă de fluorescență situîndu-se la lungimi de undă mai mari și are un timp de viață mult mai lung. În soluție la temperatura camerei fosforescența nu este observată decît în condiții speciale (în matrice transparentă), datorită timpului de viață al stării T mare cînd au loc procese de dezexcitare neradiativă.

Fluorescența întîrziată se datorește tot tranziției $S_1 \rightarrow S_0$ dar are un timp de viață mai mare decît cel caracteristic stării S_1 (10^{-8} *s*). Această întîrziere rezultă din trecerea moleculei de la S_1 la T_1 și apoi fie de la T_1, prin activare termică, revine la S_1 (tipul *E*), fie se combină două molecule în starea T_1 rezultînd o stare intermediară care apoi duce la S_1 (tipul *P*).

La baza reprezentărilor tranzițiilor electronice menționate aici stă principiul Franck — Condon, care analizează cele mai probabile tranziții ce se produc fără schimbarea pozițiilor nucleelor. Astfel, într-o diagramă a energiei potențiale tranzițiile sînt reprezentate prin săgeți verticale.

Spectrele de excitație și emisie

Spectrul de excitație a fluorescenței reprezintă intensitatea fluorescenței în funcție de lungimea de undă de excitație, iar spectrul de emisie a fluorescenței este distribuția spectrală a luminii de fluorescență emisă de probă.

Înregistrarea acestor spectre se face selectînd o bandă îngustă din lumina de excitație (emisie), de obicei pe un maxim, și monocromatorul de emisie (excitație) este baleiat în regiunea de emisie (absorbție). Spectrul de excitație adevărat (corectat) [2] al unei soluții diluate cu un component, corespunde cu spectrul de absorbție al compusului. Forma spectrului de emisie, asimetria lui, depinde de pozițiile relative ale minimelor curbelor de potențial ale stării fundamentale și excitate [3]. Deoarece emisia are loc numai de pe nivelul vibrațional cel mai scăzut al primei stări excitate, forma spectrului de emisie este aceeași indiferent de lungimea de undă de excitație (λ_{ex}). Totuși, poziția maximului de emisie a fluorescenței variază puțin cu λ_{ex} (deplasarea *B*) în cazul sulfatului de chinină [4, 5], fără însă a avea o influență mare ($\pm 5\%$) asupra eficienței cuantice [6].

Prin baleiajul simultan al monocromatorului de excitație și al celui de emisie cu un decalaj între ele (23 nm pentru hidrocarburi aromatice) se înregistrează spectrul de emisie — excitație sincronizat [7]. În acest mod pot fi analizate amestecuri de compuși fluorescenți, spectrul fiind restrîns la un interval spectral îngust [8].

Spectrele de emisie pot fi reprezentate în mai multe moduri: $d\mathbf{Q}/d\lambda$ funcție de λ; $d\mathbf{Q}/d\nu$ funcție de ν; $dE/d\lambda$ funcție de λ, unde $d\mathbf{Q}$ reprezintă numărul de cuante emise pe secundă într-un interval de lungimi de undă, $d\lambda$, de o unitate la o anumită lungime de undă λ (analog cu frecvența ν), iar dE este energia emisă pe secundă în intervalul $d\lambda$. În cele mai multe cazuri se utilizează reprezentarea pe ordonată a valorilor relative ale intensității fluorescenței I_r și nu intensitatea în unități absolute. Reprezentarea pe abscisă a frecvenței arată mai corect relația între diverse bande spectrale decît scara în λ. De obicei se utilizează, în locul frecvenței, numărul de undă ($\bar{\nu}$) exprimat în cm^{-1}.

Folosind un sistem tridimensional de coordonate, în care pe cele trei axe se pun lungimile de undă de excitație, emisie (λ_{em}) și intensitatea fluorescenței, se pot defini, într-un mod general, spectrele de excitație și spectrele de emisie a fluorescenței. Spectrul de excitație este secțiunea prin reprezentarea tridimensională cu un plan având λ_{em} constant, iar spectrul de emisie, secțiunea cu un plan având λ_{ex} constant. Cu un spectrofluorimetru la care baleiajul celor două monocromatoare poate fi programat și cu un înregistrator $X - Y$ pot fi ridicate astfel de stereofluorograme (fig. 2) [9].

În afara tranziției comune pentru absorbție și emisie, tranziția O — O, spectrul de fluorescență prezintă o simetrie în oglindă față de spectrul de absorbție. Această simetrie este evidențiată mai bine suprapunînd reflexia $F(2\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)/2\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^3$ a spectrului de fluorescență $F(\bar{\nu})/\bar{\nu}^3$ peste spectrul de absorbție $\varepsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}$, toate reprezentările în scara $\bar{\nu}$, unde $\bar{\nu}_0$ este numărul de undă pentru simetria în oglindă [10].

Pierderea Stokes

Tranziția de absorbție cea mai probabilă la o moleculă are loc de la nivelul fundamental S_0 la un nivel vibrațional oarecare al primei stări excitate S_1. De pe acest nivel molecula pierde rapid excesul de energie vibrațională (relaxare vibrațională) și ajunge la nivelul vibrațional cel mai scăzut al stării S_1. De aici are loc tranziția electronică de emisie. Mărimea separării energetice între spectrul de absorbție și emisie dată de acest proces reprezintă „pierderea Stokes" [11]. Această mărime se estimează experimental și cu ea se stabilește cît este de deplasat minimul curbei de energie potențială în starea excitată față de starea fundamentală.

Timpul de viață

Pentru desemnarea timpului de viață se folosesc doi termeni. Timpul de descreștere a fluorescenței (fluorescence decay time) τ este intervalul de timp în care intensitatea radiației de fluorescență a scăzut la valoarea $1/e$ din valoarea maximă. Cînd molecula pierde energia de excitație numai printr-un proces radiativ atunci: $\tau_0 = 1/p_e$, unde p_e este probabilitatea pe secundă ca molecula să emită, iar τ_0 este timpul de viață natural (natural lifetime or radiative lifetime).

Aparatele măsoară întotdeauna timpul de descreștere a fluorescenței τ. Relația între τ și τ_0 este: $\tau_0 = \tau/\varphi_f$, unde φ_f este eficiența cuantică a fluorescenței.

Timpul de viață al fosforescenței va fi definit în paragraful următor.

Eficiența cuantică

Eficiența fotoluminescenței poate fi exprimată prin raportul dintre numărul de einsteini emiși și numărul de einsteini absorbiți (1 einstein = $N h\nu$ ergi = $6{,}023 \cdot 10^{23}$ $h\nu$ ergi, unde h este constanta lui Planck iar ν este frecvența radiației). Cantitatea emisiei de fluorescență Q, în cuante/s, este egală cu

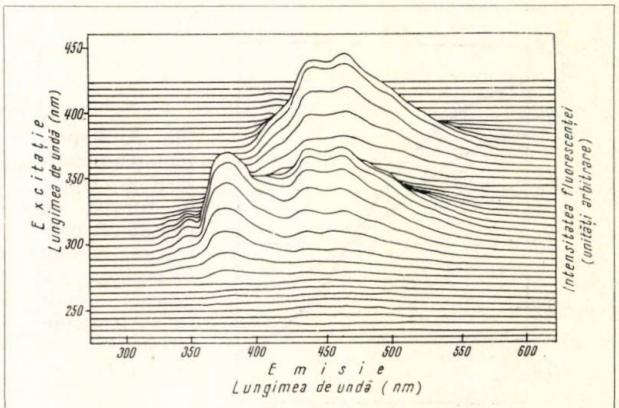


Fig. 2. Stereofluorograma unui amestec de 1,1'-binaftil și fluorantren în ciclohexan la 25°C [9].

cantitatea de lumină absorbită I_A, în cuante/s, înmulțită cu eficiența cuantică a fluorescenței φ_f:

$$Q = I_A \varphi_f = (I_0 - I_T) \varphi_f \quad (1)$$

unde I_0 și I_T sînt, respectiv, intensitatea de lumină incidentă și transmisă. Utilizînd relația Beer-Lambert pentru exprimarea lui I_T în funcție de coeficientul molar de extincție ε, concentrația c și lungimea drumului optic l, și făcînd o dezvoltare în serie, după neglijarea puterilor superioare ale termenului εcl, avem:

$$Q = I_0 (2{,}3\, \varepsilon\, cl)\, \varphi_f \quad (2)$$

Eficiența de formare a stării triplet (φ_t) reprezintă numărul de molecule în stare triplet pe numărul de cuante absorbite.

Eficiența fosforescenței (φ_p) este dată de relația

$$\varphi_p = \frac{k_p\,[T]}{I_A} = \frac{k_p\,\varphi_t}{k_p + k_m + k_q\,[q] + k_e} \quad (3)$$

unde: k_p este constanta de viteză pentru procesul de emisie a fosforescenței; $[T]$ — concentrația moleculelor în stare triplet; I_A — cantitatea de lumină absorbită; k_m — constanta de dezactivare termică; k_q — constanta de viteză la stingerea prin impurități; $[q]$ — concentrația impurităților; k_e — constanta de viteză pentru activarea termică la S_1 de la T_1.

Timpul de viață radiativ (natural) (τ_{op}) al moleculelor în stare triplet este

$$\tau_{op} = 1/k_p \quad (4)$$

iar timpul de viață real al stării triplet (τ_t) este dat de

$$1/\tau_t = k_p + k_m + k_q\,[q] + k_e \quad (5)$$

Legătura între timpul de viață și eficiența cuantică este dată de relația

$$\frac{\varphi_p}{\varphi_t} = \frac{\tau_t}{\tau_{op}} \quad (6)$$

φ_p, φ_t, τ_t se determină experimental și τ_{op} rezultă din relația (6).

Eficiența cuantică de fluorescență este legată de eficiența cuantică de fosforescență prin relația

$$\varphi_t \simeq 1 - \varphi_f \quad (7)$$

Această relație este satisfăcută mai bine la temperaturi scăzute unde conversia internă la S_1 este mult inhibată.

Dacă toate moleculele care absorb energie luminoasă, trecînd într-o stare excitată, revin la starea fundamentală prin emisie de fluorescență atunci eficiența cuantică este unu. O parte din molecule ajung la starea fundamentală prin alte mecanisme și deci eficiența cuantică este mai mică decît unu. Compușii cu tranziții electronice $\pi^* \rightarrow \pi$ au o eficiență mare a fluorescenței imediate și a fosforescenței. Cei cu tranziții $\pi^* \rightarrow n$ au eficiență mică a fluorescenței imediate dar o eficiență ridicată pentru fosforescență.

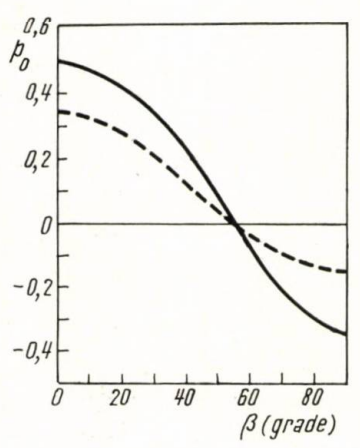


Fig. 3. Reprezentarea polarizării principale în funcție de unghiul β pentru cazul luminii de excitație polarizată liniar (——) și nepolarizată (– – –) [12].

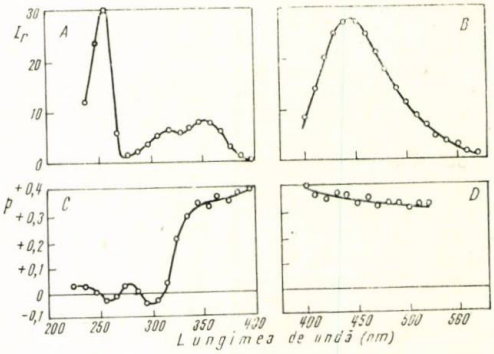


Fig. 4. Spectrele sulfatului de chinină în glicerol cu 0,1 N H_2SO_4 la 8°C:

A — spectrul de excitație; *B* — spectrul de emisie corectat avînd λ_{ex} = 340 nm; *C* — polarizarea spectrului de excitație a fluorescenței, cu λ_{em} = 450 nm; *D* — spectrul de polarizare al emisiei, λ_{ex} = 340 nm [4].

Raportul L_0/L

Un parametru care măsoară stingerea fluorescenței datorită oxigenului dizolvat în soluție este raportul L_0/L. Această mărime exprimă raportul între intensitatea fluorescenței unei soluții barbotate cu azot și a soluției aerate, măsurată în aceleași condiții pentru ambele probe [11].

Polarizarea luminescenței

Lumina polarizată liniar este cel mai probabil absorbită de moleculele avînd momentul de tranziție paralel cu vectorul electric al luminii, probabilitatea de absorbție scăzînd la zero cînd cei doi vectori se găsesc la 90° unul față de altul. Gradul de polarizare (polarizarea) al unui fascicul de lumină este

$$p = (I_{||} - I_\perp)/(I_{||} + I_\perp) \quad (8)$$

unde $I_{||}$ și $I_\perp$ sînt intensitățile fasciculului de lumină pe direcția paralelă și perpendiculară față de direcția de polarizare. Polarizarea în absența factorilor depolarizanți este numită polarizare principală (p_0). Dacă unghiul între oscilatorii de absorbție și emisie este β, relația pentru p_0 va fi (9) în cazul excitării cu lumină polarizată liniar și (10) pentru lumina de excitație nepolarizată [12]:

$$p_0 = (3\cos^2\beta - 1)/(\cos^2\beta + 3) \quad (9)$$

$$p_0 = (3\cos^2\beta - 1)/(7 - \cos^2\beta) \quad (10)$$

Pentru $\beta = 0$ avem valorile 1/2 și respectiv 1/3, iar pentru $\beta = \pi/2$ avem $-1/3$ și $-1/7$ (fig. 3). Valorile negative ale polarizării indică că fluorescența poate fi parțial polarizată orizontal.

I a b l o n s k i [13] propune parametrul „anizotropia de emisie" A definit, pentru lumina de excitație polarizată liniar, prin

$$A = (I_{||} - I_\perp)/(I_{||} + 2I_\perp) \quad (11)$$

Spectrul de polarizare de excitație a fluorescenței este curba care reprezintă polarizarea fluorescenței (λ_{ex} este polarizată liniar) în funcție de lungimea de undă a luminii de excitație. Spectrul de polarizare al emisiei de fluorescență este curba care reprezintă polarizarea fluorescenței în funcție de lungimea de undă a luminii de emisie la λ_{ex} = constant (fig. 4).

Determinarea unor parametri ai luminescenței

Pentru a permite o analiză mai ușoară a datelor provenite de la diverse laboratoare în domeniul spectrofluorimetriei s-au făcut eforturi pentru a se uniformiza atît nomenclatura, cît și prezentarea rezultatelor [14], însă fără a se reuși generalizarea pînă în prezent. Rezultatele de fluorescență pot fi date în unități absolute de energie radiantă sau, mai ușor, prin comparație cu datele obținute pentru o serie de standarde acceptate. Astfel, se recomandă ca:

1. Spectrul de emisie să fie corectat pentru variația în sensibilitatea fotomultiplicatorului, variația în dispersie a spectrometrului și pentru distribuția spectrală a sursei de lumină. Spectrul să fie reprezentat ca $dQ/d\nu$ funcție de ν.

2. Spectrele să fie corectate pentru semnalul de fond: fluorescența solventului, emisia Raman, lumina de excitație difuzată etc.

3. În descrierea modului de lucru să fie date cît mai multe detalii: spectrul lămpii de excitație, aranjamentul geometric al cuvei față de fasciculul de lumină, densitatea optică a soluției la λ_{ex}, o estimare a distorsiunii spectrului de fluorescență datorită autoabsorbției, caracteristici ale monocromatorului de excitație și analiză etc.

Măsurarea eficienței cuantice a fluorescenței

În literatură circulă mai mulți termeni pentru desemnarea eficienței cuantice φ_f (definită prin relația (1)): luminescence quantum yield, quantum efficiency, quantum yield. Pentru evaluarea lui φ_f există mai multe metode [15, 16] care folosesc sfera integratoare, numărător de cuante, difuzia unei soluții de glicogen etc., iar rezultatele pentru o serie de substanțe au fost adunate de Parker [3] și Birks [10].

Cel mai des φ_f se determină prin comparația cu eficiența cuantică de fluorescență a unei substanțe standard [2]. Practic se înregistrează spectrele necorectate ale celor două substanțe, proba și standard, după care se calculează spectrele corectate. Se calculează aria de sub curba corectată și se împarte la înălțimea maximului spectrului necorectat, pentru cele două substanțe în aceleași unități (diviziunile hîrtiei de înregistrare, de exemplu). Se înregistrează cu precizie intensitățile fluorescenței la maximul spectrului pentru cele două substanțe. Raportul celor două intensități maxime este înmulțit cu raportul valorilor obținute la împărțirea ariilor la maximul necorectat și se obține F_2/F_1 din relația

$$\frac{F_2}{F_1} = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\text{aria } 2}{\text{aria } 1} = \frac{I_0 \varepsilon_2 c_2 l \varphi_2}{I_0 \varepsilon_1 c_1 l \varphi_1} = \frac{\varphi_2}{\varphi_1} \frac{D_2}{D_1} \qquad (12)$$

în care D_1 și D_2 sînt densitățile optice pentru cele două substanțe, iar celelalte mărimi au fost definite mai sus. Trebuie precizat că pentru ambele substanțe sînt necesare condiții identice de măsurare și acestea trebuie să coincidă cu cele date pentru determinarea lui φ_f la standardul folosit. Utilizînd solvenți diferiți trebuie să introducem o corecție pentru indicele de refracție al solventului [17]. Relația (12) devine

$$\varphi_u = \frac{A_u D_s d_s \lambda_s (n_u)^2}{A_s D_u d_u \lambda_u (n_s)^2} \varphi_s \qquad (13)$$

unde: A — aria spectrului corectat, D — densitatea optică, la λ_{ex}, d — factorul de diluție pentru măsurătorile de absorbție, λ — lungimea de undă de excitație, n — indicele de refracție la λ_{em} maxim, s și u — standard și probă.

Măsurătorile de eficiență cuantică sînt influențate de: artefacte la determinarea lui D datorită fluorescenței substanței, stingerea prin concentrație, stingerea de către oxigen, temperatură, puritatea probei, fluorescența solventului, pH, fotodescompunere etc. [18].

Sulfatul de chinină în acid sulfuric diluat (0,1 N), cu eficiența cuantică 0,51, este cea mai utilizată substanță de referință [6, 18] cu toate că au fost semnalate modificări ale eficienței cuantice în raport cu concentrația acidului sulfuric și cu λ_{ex} [19]. Alte substanțe folosite ca standarde sînt β-naftolul, antracenul, pirenul, rodamina 6G, 4-dimetilamino-nitrostilben etc., acoperind domeniile de emisie între 350 nm și 740 nm [6]. 5-dimetilaminonaftalen-1-acid sulfonic (DANS) și triptofanul sînt standardele cele mai utilizate în studiile biochimice [18, 20].

Măsurarea luminescenței de viață lungă

Luminescența de viață lungă cuprinde fluorescența întîrziată de tip E și P, deosebite între ele prin tehnica cu flash [21] și fosforescența [22].

Principiul de măsurare a luminescenței de viață lungă este ilustrat în figura 5 [23]. Curba întreruptă a redă atît variația intensității luminii de excitație, cît și a fluorescenței imediate, iar linia plină prezintă creșterea și scăderea luminescenței de viață lungă. Cu întrerupătorul 2 defazat față de primul se măsoară în perioada t_3 numai luminescența de viață lungă (curba b). Cînd cele două discuri sînt în fază se determină fluorescența imediată în timpul t_1 și luminescența de viață

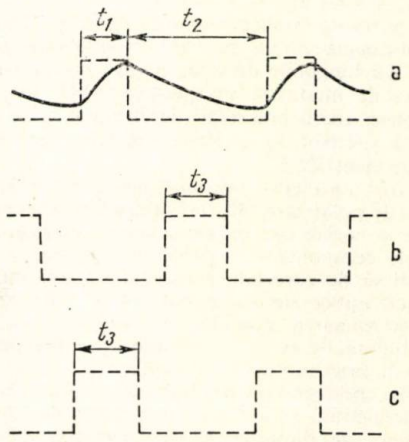


Fig. 5. Diagramele fazelor de întrerupere a luminii (linia întreruptă) și curba intensității luminescenței de viață lungă (linia continuă) la un fosforoscop cu două discuri:

întrerupătorul 1 (a); întrerupătorul 2 (b-defazat) și (c-în fază) [23].

lungă în timpul t_3, obținîndu-se un spectru total. Din acesta se scade luminescența de viață lungă, cunoscută din măsurarea cu întrerupătoarele defazate, și se obține fluorescența imediată. Pentru a măsura emisia de viață lungă totală se face o corecție cu „factorul fosforimetric" dat de t_3/t_c, unde t_c este timpul pentru un ciclu complet (t_1+t_2).

Eficiența emisiei de viață lungă se determină la fel ca pentru fluorescența imediată prin compararea ariei de sub curba de emisie corectată cu aria fluorescenței imediate a unei substanțe standard.

Pentru a obține date reproductibile în măsurătorile de fosforescență este necesar a folosi un standard intern ca referință [24] sau proba să se rotească [25].

Alegerea solventului pentru fosforimetrie depinde de solubilitatea substanței, necesitatea unui fond de fosforescență scăzut și formarea unor sticle rigide clare la 77 K. Cel mai cunoscut solvent este EPA (amestec de dietileter, izopentan și etanol 5:5:2). De obicei probele sînt dezaerate sau preparate la presiune de 10^{-6} torr [26] și sînt luate măsuri speciale pentru evitarea impurificării probelor [27].

Determinările de fosforescență pot fi făcute și la temperatura camerei în sticle organice transparente, rigide (polistiren, polimetacrilat de metil, polivinilacetat, acetat de celuloză etc.) [28, 29].

Măsurarea polarizării luminescenței

Polarizarea fluorescenței poate fi măsurată cînd excitația este polarizată sau nepolarizată. Majoritatea studiilor sînt făcute cu excitație polarizată căci valorile absolute ale polarizării sînt mai mari (−1/3 la +1/2) față de cazul excitării cu lumină naturală (−1/7 la +1/3). Lumina naturală este folosită atunci cînd este necesară o intensitate mai mare a luminii de excitare.

Măsurători simple de polarizare pot fi făcute cu un fluorimetru cu filtre [30]. Acesta folosește un filtru polaroid pentru analiză care poate fi rotit cu 90°. În plus există un depolarizor înaintea fotomultiplicatorului pentru a evita erorile date de sensibilitatea diferită a fotocatodei la lumina polarizată vertical și orizontal.

Kaye și West [31] au adaptat un spectrofotometru cu fascicul dublu Beckman DK — 2A pentru a înregistra spectre de excitație modulate prin polarizare (spectre PME). Lumina de excitare este polarizată iar între probă și detector se pune un polaroid rotitor care modulează spectrul de excitație. Aparatul utilizează un numărător de cuante cu rodamină B în etilenglicol pentru a păstra constantă sensibilitatea instrumentului la diverse lungimi de undă. Înregistratorul cuplat la aparat înscrie raportul între valoarea semnalului de la probă și de la referință. Aici spectrele PME se înregistrează independent de fluctuațiile în timp ale sursei de lumină, variațiile nivelului de iradiere în funcție de λ, caracteristica monocro-

matorului și a sistemului optic de excitație. Aparatul nu înregistrează spectre absolute deoarece nu face corecția pentru caracteristica fotomultiplicatorului de referință. Din spectrele PME se pot calcula simplu spectrele de polarizare (p în funcție de λ) [31]. La lungimile de undă pentru care p își modifică semnul faza de modulare în spectrele PME se inversează. Dacă se rotesc ambii polaroizi (de excitație și de emisie) se înregistrează spectrul de excitație obișnuit corectat pentru factorii dependenți de λ.

Un spectrofluorimetru obișnuit poate fi utilizat pentru determinări de polarizare [32, 33] punînd în calea fasciculului de excitație și emisie cîte un element de polarizare. Valorile măsurate ale componentelor polarizate vertical și orizontal trebuie apoi să fie corectate pentru artefactele introduse de componentele optice ale aparatului [34, 35, 36]. Erorile care apar la determinarea gradului de polarizare se datoresc polarizării luminii de excitație, orientării și rotirii polaroizilor, și divergenței fasciculului de fluorescență.

Polarizarea spectrului de excitație sau emisie a fluorescenței poate fi înregistrată și automat în funcție de lungimea de undă. Lumina de fluorescență este separată de o prismă Rochon în două componente polarizate. Aceste componente sînt modulate cu o frecvență diferită și apoi ajung la fotomultiplicator. Ieșirea detectorului este introdusă într-un calculator analogic care dă $I_{||}$ și $I_{\perp}$ [37].

Măsurarea eficienței transferului de energie

Fluorescența este cea mai bună metodă pentru studiul transferului de energie deoarece acest proces se manifestă printr-o stingere a fluorescenței donorului și/sau o „sensibilizare" a fluorescenței acceptorului.

Eficiența transferului de energie $\mathcal{F}$, care reprezintă numărul de cuante transferate la acceptor pe numărul de cuante absorbite de donor, se poate evalua din

$$\mathcal{F} = 1 - (\varphi_{tr}/\varphi_0) \qquad (14)$$

unde φ_{tr} și φ_0 reprezintă eficiența cuantică în prezența transferului și în absența lui. Relația aceasta se aplică cînd suma constantelor de viteză a tuturor proceselor de stingere (afară de stingerea prin transfer de energie) rămîne aceeași pentru φ_{tr} și φ_0. Cînd această condiție nu este satisfăcută se folosește relația [38].

$$\mathcal{F} = D_A F_{AD}/D_D F_{AA} \qquad (15)$$

unde F_{AD} și F_{AA} sînt ariile spectrelor de fluorescență corectate ale sistemului excitat la λ_D, prin transfer de la D^* și la λ_A, prin absorbție directă de către A; D_A și D_D sînt densitățile optice la λ_A și λ_D.

Fenomene care intervin în măsurarea luminescenței moleculare

Starea de agregare a probei și puritatea ei

În spectrofluorimetrie se analizează trei tipuri de probe: gaze, soluții diluate și concentrate, solide opace și cristaline sau soluții rigide.

În gaze luminescența este cel mai puțin perturbată de diferite interacții. Aici fluorescența este sensibil dependentă de temperatură datorită excitației termice.

Spectrele de fluorescență ale moleculelor poliatomice în soluții lichide sînt deplasate spre energii mai mici față de spectrele în fază gazoasă datorită interacțiilor specifice cu solventul și substanța dizolvată.

Pentru analize calitative proba poate fi depusă pe hîrtie din fibre de sticlă, celuloză sau alt suport inert [39]. În acest caz fluorescența este similară cu cea din soluție, deși poate apare o emisie nouă atribuită formării unui excimer sau se evidențiază o fluorescență sensibilizată datorită transferului de energie care se produce mai ușor pe hîrtie.

În soluții răcite structura vibrațională a spectrului de fluorescență este mult mai bine rezolvată, iar eficiența cuantică este crescută.

Impuritățile joacă un rol important în fluorimetrie deoarece metoda este sensibilă la concentrații extrem de mici. Aceasta devine mai important atunci cînd se determină substanțe cu o eficiență a fluorescenței scăzută și coeficient de extincție mic la λ_{ex} iar impuritățile au eficiență de fluorescență mare și coeficient de extincție ridicat.

Purificarea probelor pentru măsurători de luminescență trebuie să combine mai multe tehnici: recristalizări sau fracționări urmate de cromatografie lichid/solid sau gaz/lichid distilare în vid, înghețare fracționată sau rafinare zonală.

Structura moleculară

Compușii cu legături simple saturate nu prezintă fluorescență în timp ce existența electronilor π în structura moleculei conferă acesteia, de cele mai multe ori, proprietatea de luminescență [40]. Cu cît lungimea sistemului conjugat este mai mare cu atît fluorescența apare la lungimi de undă mai mari. Astfel, benzenul are fluorescența în ultraviolet, antracenul în albastru, naftacenul în verde și pentacenul în roșu. Sistemele aromatice separate prin lanțuri alchil cu o lungime mai mare de trei atomi de carbon, practic, nu mai sînt conjugate și emit independent.

În cazul compușilor cu izomerie *cis-trans* (de exemplu, stilbenul), de obicei, izomerul *cis* nu prezintă fluorescență la temperatura camerei datorită faptului că nu are o structură plană.

Sistemele la care cromoforii se pot roti liber nu prezintă, în general, fluorescență în apă sau în solvenți organici. Punînd acești compuși în mediu vîscos sau legați de plomeri, ca și trecerea lor în formă solidă sau adsorbiți, face ca ei să devină fluorescenți ca urmare a reducerii gradelor de libertate de rotire.

Energia emisiei de fluorescență este mult mai sensibilă la efectul substituenților decît energia fosforescenței [41]. Intensitatea fluorescenței și fosforescenței nu reflectă aceeași corelație. În general, substituenții care acționează ca donori de electroni pentru conjugare cresc eficiența luminescenței sistemului aromatic, iar acceptorii produc o stingere a fluorescenței [31] (tabela 1). Substituenții în poziția orto și para nu influențează fluorescența substanței. În poziția meta (cu excepția grupului CN) eficiența fluorescenței imediate este redusă [3].

Înlocuirea tuturor atomilor de H într-o moleculă aromatică cu deuteriu duce la o deplasare atît a spectrului de absorbție, cît și a celui de emisie spre lungimi de undă mai mici [11].

Stabilitatea structurii moleculare la iradiere cu radiația de excitație este importantă căci apariția unor modificări chimice în moleculă se traduce prin schimbarea formei spectrului de fluorescență și a intensității de emisie a substanței inițiale. Compușii instabili fotochimic pot fi însă studiați fluorimetric printr-o metodă de integrare pusă recent la punct [42].

Efectul mediului

O substanță dizolvată într-un solvent poate reacționa cu acesta ducînd la o modificare a luminescenței. Solvenții care absorb în domeniul lungimilor de undă caracteristice substanței dizolvate acționează ca un filtru intern, micșorînd luminescența observată. Un solvent cu o viscozitate mai mare va reduce procesele de stingere a luminescenței controlate de difuzie și deci va favoriza o intensitate mai mare de emisie. Condițiile cele mai favorabile pentru a obține o rezoluție cît mai bună a bandelor vibraționale din spectrul de emisie sînt atunci cînd dimensiunile moleculelor dizolvate și ale solventului sînt cît mai apropiate. Maximul de emisie al unei substanțe se deplasează spre roșu cu cît crește constanta dielectrică a solventului datorită pierderii unei părți a energiei de excitație prin interacție cu moleculele de solvent. Tranziția

Tabela 1

EFECTUL SUBSTITUENȚILOR ASUPRA FLUORESCENȚEI SISTEMELOR AROMATICE [31]

Substituentul	Efectul asupra frecvenței de emisie	Efectul asupra intensității
Alchil	nici unul	o creștere sau o descreștere foarte slabă
OH, OCH_3, OC_2H_5	descreștere	creștere
CO_2H	descreștere	descreștere mare
NH_2, HNR, NR_2	descreștere	creștere
NO_2, NO	—	stingere totală
CN	nici unul	creștere
SH	descreștere	creștere
F Cl Br I	descreștere ↓	descreștere ↓
SO_3H	nici unul	nici unul

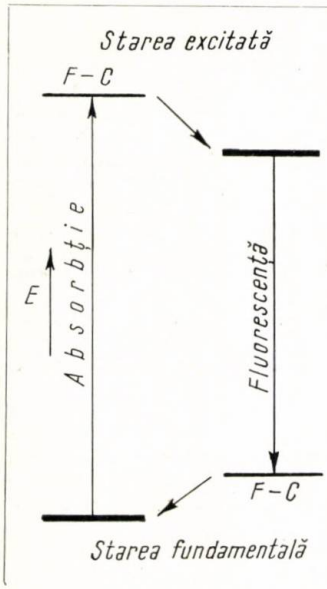


Fig. 6. Reprezentarea stărilor electronice de echilibru și Franck-Condon.

electronică de absorbție se produce în 10^{-15} s și molecula trece în starea excitată unde are o distribuție electronică alterată față de starea fundamentală. Moleculele de solvent nu au timp să urmărească această modificare și astfel apare o stare excitată tranzitorie (starea excitată Franck-Condon [43]) în care molecula este înconjurată de o „cușcă" de solvent în starea fundamentală de echilibru. În scurt timp, în comparație cu timpul de viață al stării excitate, se atinge starea de echilibru cu relaxarea cuștii de solvent la noua configurație. Analog se produce fenomenul și în cazul emisiei (fig. 6). Energia de relaxare a solvenților cei mai polari poate ajunge la 3000 cm^{-1} (5,5 kcal/mol) ceea ce poate duce la erori importante în interpretarea spectrelor [44, 45]. Eficiența fluorescenței și timpul de viață sînt mai sensibile la efectul solventului și al temperaturii decît forma spectrului de emisie [46].

Atomii grei, în special F, Cl, Br, I, influențează emisia de luminescență atunci cînd sînt substituiți într-o moleculă dar și cînd formează mediul în care se află substanța analizată [47]. De obicei ei măresc probabilitatea trecerii de la starea S_1 la starea T_1, scăzînd fluorescența și mărind fosforescența.

Pentru moleculele fluorescente care conțin grupe funcționale acide sau bazice, influența *p*H-ului asupra fluorescenței este de multe ori diferită de cea asupra spectrelor de absorbție. Atît frecvența cît și intensitatea luminescenței sînt dependente de *p*H. Relația între constanta de disociere și frecvența emisiei este [48]:

$$pK - pK^* = \frac{h\ c}{2{,}303\ kT}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_b) \qquad (16)$$

unde pK și pK^* sînt log inverselor constantelor de disociere a compusului fluorescent aflat în starea fundamentală și excitate (singlet sau triplet); h, k, T, c sînt constantele lui Planck, Boltzmann, temperatura absolută și viteza luminii; $\bar{\nu}_a$ și $\bar{\nu}_b$ sînt frecvențele bandei O — O din spectrul de luminescență a acidului și bazei conjugate.

În studiile de spectrofluorimetrie a unor substanțe a căror stare acidă și bazică este fluorescentă poate fi găsită o lungime de undă de emisie pentru care fluxul de radiație fluorescentă este independent de *p*H. Această lungime de undă este analoagă cu punctul izobestic din spectrele de absorbție a unei perechi acid-bază. Punctul comun în care se întîlnesc spectrele de emisie se numește „punct de izoemisie" [48, 49].

Legăturile de hidrogen intermoleculare cresc eficiența fluorescenței soluției cînd sistemele de electroni π ai donorului și acceptorului sînt izolate între ele prin legături σ și o scad cînd legăturile de hidrogen duc la conjugarea celor două sisteme de electroni π [50].

Un fenomen important de care trebuie să ținem cont în analizele spectrofluorimetrice este transferul de energie. Acest termen se referă la transferul energiei de excitație electronică între molecule de specii diferite spre deosebire de migrarea energiei care desemnează t ransferul între molecule de aceeași specie. Transferul energiei stării singlet excitate în soluție se poate face prin unul din următoarele trei mecanisme [51]:

1. Transferul radiativ al fluorescenței de la substanța care emite la stingătorul care absoarbe (transferul banal). Dacă stingătorul este fluorescent apare fluorescența „sensibilizată". Acest transfer este independent de mediu.

2. Transferul prin ciocnire între donor și acceptor. Acesta se numește transfer de acoperire sau de schimb (deoarece are loc cînd există o acoperire între orbitalii donorului și acceptorului) și are loc cînd se formează un complex între cele două molecule. Transferul prin ciocnire este controlat de difuzie și depinde de viscozitatea solventului.

3. Transferul rezonant la distanță mare (transfer Förster) care se produce la o distanță critică dintre donor și acceptor de ~60 Å. În multe cazuri acest transfer depinde de viscozitatea solventului.

O importantă cale de disipare a energiei de excitație este transferul acesteia sub formă de căldură transmisă mediului înconjurător.

Dependența de temperatură a eficienței fluorescenței este mică, nedepășind, în majoritatea cazurilor, un ordin de mărime pentru domeniul de la 77 K la temperatura camerei. Datorită timpului de viață radiativ al stării triplet mare, care crește probabilitatea stingerii prin impurități și „intersystem crossing" $T_1 \rightarrow S_0$, eficiența fosforescenței poate descrește cu cîteva ordine de mărime în același interval de temperatură. Variația eficienței fluorescenței cu temperatura se face după relația [52]:

$$(1/\varphi_f) - 1 = A\ exp\ (-E/RT), \qquad (17)$$

unde A este o constantă; R și T sînt constantele gazelor și temperatura absolută, iar E reprezintă energia de activare a unui proces neradiativ care poate competiționa cu fluorescența.

Existența în soluția unei substanțe fluorescente a unui alt produs cu o absorbție puternică poate distorsiona spectrul de excitație sau de emisie (fig. 7).

Influența concentrației

Această influență poate apare ca efect de filtru interior care nu influențează procesul primar de emisie ci reduce intensitatea fluorescenței observate fie prin absorbția luminii de excitație, fie prin absorbția luminescenței. Fenomenul poate fi ilustrat înregistrînd spectrul de emisie al antracenului la diverse concentrații. În domeniul 10^{-4} — 10^{-3} M banda de emisie de la lungimi de undă scurte, care se suprapune cu banda de absorbție, este absorbită aproape complet, ea dispărînd din spectru [3].

În soluții cu concentrații mari o serie de modificări ale spectrelor de excitație pot fi explicate prin apariția unor asociate moleculare. Se pot forma asociate în starea fundamentală (dimeri, polimeri) sau în starea excitată (excimeri, exciplexi) [10, 54]. La dimer banda de absorbție a monomerului este deplasată. Cînd oscilatorii dimerului se așează unul sub altul banda se deplasează spre lungimi de undă mai mici iar cînd sînt în linie, spre lungimi de undă mai mari. Spectrele de emisie se deplasează în ambele cazuri spre lungimi de undă mai mari [55]. Excimerii dau o bandă de emisie largă, nestructurată la lungimi de undă mai mari decît banda de fluorescență a monomerilor. Ei prezintă și o emisie de fosforescență [10].

Stingerea luminescenței

Noțiunea de stingere a luminescenței include toate procesele care fac ca eficiența cuantică a fluorescenței și fosforescenței

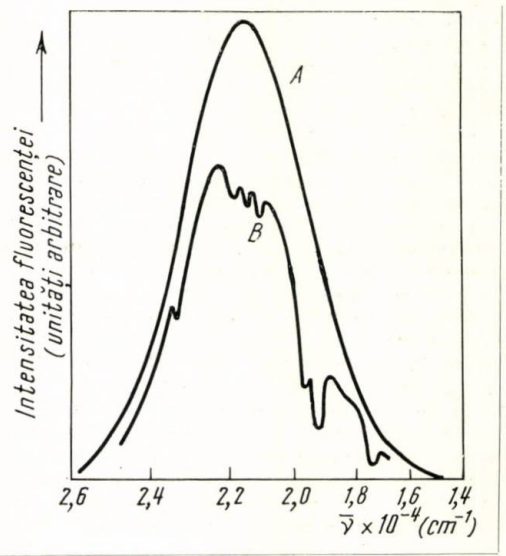


Fig. 7. Spectrul de emisie al sulfatului de chinină *A*, $c = 80$ μg/ml în 0,1 N H_2SO_4 la 20°C; *B* — curba *A* după adăugarea a 0,12 M de clorură de neodim; $\lambda_{ex} = 366$ nm [53].

să fie sub unu. Acestea sînt conversia internă, „intersystem crossing", transferul de energie. Stingerea fluorescenței poate fi statică sau dinamică

$$A^* + Q \rightarrow (A\ Q)^* \qquad \text{(dinamic)}$$

$$\uparrow$$

$$A + Q \rightarrow (A\ Q) \qquad \text{(static)}$$

unde A este molecula fluorescentă și Q este stingătorul iar * indică starea excitată.

Relația Stern — Volmer [3] dă legătura între eficiența cuantică în lipsa oricărui stingător (φ_f°) și eficiența cuantică în prezența lui (φ_f)

$$(\varphi_f^\circ/\varphi_f) - 1 = K\ [Q] \qquad (18)$$

unde K este constanta de stingere Stern — Volmer și $[Q]$ este concentrația stingătorului.

Unele aplicații ale spectrofluorimetriei

Creșterea accelerată în ultimul timp a numărului de lucrări publicate care folosesc tehnica spectrofluorimetrică este un indicativ al aplicațiilor numeroase pe care le are această metodă [56]. Avantajele ei constau în special în sensibilitatea deosebită care ajunge la decelarea unor concentrații de pînă la 10^{-12} M, depășind cu cîteva ordine de mărime sensibilitatea spectrofotometriei (10^{-8} M). Aceasta face ca spectrofluorimetria să fie aplicată la analizele în urme și la detectarea unor probe în cantități foarte mici.

Metoda spectrofluorimetrică este un procedeu foarte sensibil la determinările de puritate ale substanțelor, ceea ce a făcut să fie utilizată în industria semiconductorilor [57]. Un criteriu de puritate al substanțelor fluorescente constă în aceea că spectrul său de fluorescență trebuie să fie situat la lungimi de undă mai mari decît spectrul de absorbție, iar spectrul de fosforescență spre lungimi de undă și mai mari. Apariția unor bande noi în spectru semnalează existența unor impurități, cu excepția cazurilor cînd produsul poate exista sub formă de acid-bază, configurație *cis-trans*, sau sub formă asociată. Spectrele de fluorescență întîrziată trebuie să coincidă cu cele ale fluorescenței imediate, în caz contrar substanța este impură.

Dacă forma spectrului de fluorescență se modifică pentru excitații cu diferite lungimi de undă înseamnă că în probă există mai multe specii fluorescente.

Deoarece au o selectivitate mare, spectrele de excitație pot fi folosite la analiza unor probe care conțin un amestec de compuși puternic absorbanți. Utilizarea spectrelor de excitație corectate permite determinarea unor concentrații mult mai mici de substanță decît spectrele de absorbție.

Fosforescența este o proprietate intrinsecă a moleculei și deci poate fi folosită pentru identificarea moleculelor. Măsurătorile de fosforescență se folosesc la analiza unor substanțe organice în cazul cînd nu poate fi utilizată fluorescența [23, 58].

Spectrele de polarizare indică diferitele tranziții electronice. Determinînd polarizarea principală se poate afla β, unghiul între momentele de tranziție ale bandelor de absorbție și emisie de la starea excitată cea mai coborîtă (S_1 sau T_1) care dă fluorescența sau fosforescența. Măsurători de polarizare în funcție de concentrația substanței fluorescente pot fi folosite în determinările de transfer de energie și autostingere [59, 60, 61]. Polarizarea fluorescenței și fosforescenței este utilizată și pentru studiul orientării moleculare în polimeri [62, 63].

Analiza fluorimetrică a fost dezvoltată cu mare succes în studiul majorității elementelor prin introducerea lor în complexe organice [56].

Tehnica spectrofluorimetrică este folosită ca metodă de identificare calitativă și determinare cantitativă a compușilor organici separați prin metoda cromatografică pe hîrtie [64], în strat subțire [65] sau în fază de gaz [66], cu aplicații deosebite în cercetarea poluării aerului [67] și apei [68].

Numeroase aplicații are spectrofluorimetria în biologie [69] și medicină [70].

Dezvoltarea în continuare a spectrofluorimetriei experimentale se face pe linia aplicării luminescenței de viață lungă, a măsurătorilor de polarizare și a găsirii unor condiții experimentale cît mai potrivite pentru evidențierea fenomenului cercetat.

Bibliografie

1. Turro, N. J., Molecular Photochemistry, W. A. Benjamin, Inc., New York and Amsterdam, 1967.
2. Parker, C. A. și Rees, W. T., Analyst, **85**, 1960, p. 587.
3. Parker, C. A. Photoluminescence of Solutions, Elsevier, New York, 1968, p. 71, 231, 429.
4. Chen, R. F., Analyt. Biochem., **19**, 1967, p. 374.
5. Fletcher, A. N., J. Phys. Chem., **72**, 1968, p. 2 742.
6. Velapoldi, R. A., J. Res. Nat. Bur. Stand., **76A**, 1972, p. 641.
7. Lloyd, J. B. F., Nature Phys. Sci., **231**, 1971, p. 64.
8. Lloyd, J. B. F., J. Forens. Sci. Soc., **10** 1971, p. 83, 153, 235.
9. O'Haver, T. C., Green, G. L. și Keppler, B. R., Chem. Instrumentation, **4**, 1973, p. 197.
10. Birks, J. B., Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley-Interscience, New York, 1970, p. 84, 301.
11. Berlman, I. B., Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York, p. 34, 35.
12. Feofilov, P. P., The Physical Basis of Polarized Emission, Consultant Bureau, New York, 1961, p. 108.
13. Iablonski, A., Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astron., Phys., **8**, 1960, p. 259.
14. Chapman, J. H., Förster, Th., Kortüm, G. Parker, C. A., Lippert, E., Melhuish, W. H. și Nebbia, G., Appl. Spectroscopy, **17**, 1963, p. 171.
15. Förster, Th., Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1951.
16. Melhuish, W. H., J. Opt. Soc. Amer., **52**, 1962, p. 1 256.
17. Fletcher, A. N., J. Mol. Spectroscopy, **23**, 1967, p. 221.
18. Chen, R. F., J. Res. Nat. Bur. Stand., **76A**, 1972, p. 593.
19. Dawson, W. R. și Windsor, M. W., J. Phys. Chem., **72**, 1968, p. 3 251.
20. Himel, C. M. și Mayer, R. T., Analyt. Chem., **42**, 1970, p. 130.
21. Kikuchi, K., Kokubun, H. și Koizumi, M., Bull. Chem. Soc., Japan, **41**, 1968, p. 1 545.
22. Zander, M., Phosphorimetry, Academic Press, New York, 1968.
23. Parker, C. A. și Hatchard, C. G., Analyst, **87**, 1962, p. 664.
24. Parker, C. A. și Hatchard, C. G., Trans. Faraday Soc., **57**, 1961, p. 1 894.
25. Hollifield, H. C. și Winefordner, J. D., Analyt. Chem., **40**, 1968, p. 1 759.
26. Langelaar, J., Rettschnick, R. P. H. și Hoijtink, G. J., J. Chem. Phys., **54**, 1971, p. 1.
27. Zweidinger, R., Sanders, L. B. și Winefordner, J. D., Analyt. Chim. Acta., **47**, 1969, p. 558.
28. Oster, G., Geacintov, N. și Khan, A. V., Nature, **196**, 1962, p. 1 089.
29. Yamanashi, B. S. și Hercules, D. M., Appl. Spectroscopy, **25**, 1971, p. 457.
30. Johnson, J. și Richards, E. G., Arch. Biochem. Biophys., **97**, 1962, p. 250.
31. Guilbault, G. G., (ed.), Fluorescence — Theory, Instrumentation and Practice, Marcel Dekker, New York, 1967, p. 37, 255.
32. Price, J. M., Kaihara, M. și Howerton, H. K., Appl. Opt., **1**, 1962, p. 521.
33. Teale, F. W. J., J. Sci. Instr. (Ser. 2), **3**, 1970, p. 558.
34. Azumi, T. și McGlynn, S. P., J. Chem. Phys., **37**, 1962, p. 2 413.
35. Clout, P. N. și Heddle, D. W. O., J. Sci. Instr. (Ser. 2), **2**, 1969, p. 929.
36. Shinitzky, M., J. Chem. Phys., **56**, 1972, p. 5 979.
37. Ainsworth, S. și Winter, E., Appl. Opt., **3**, 1964, p. 371.
38. Hirs, C. H. W., Methods in Enzimology, vol. **11**, Academic Press, New York, 1967, p. 776.
39. Sawichi, E. și Johnson, H., Microchem. J., **8**, 1964, p. 85.
40. Hercules, D. M., Fluorescence and Phosphorescence Anyalysis, Wiley — Interscience, New York, 1968.
41. Wehry, E. L., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 1967, p. 41.
42. Lukasiewicz, R. J. și Firzgerald, J. M., Analyt. Chem., **45**, 1973, p. 511.
43. McRae, E. G., J. Phys. Chem., **61**, 1957, p. 562.
44. Hercules, D. M. și Rogers, L. B., J. Phys. Chem., **64**, 1960, p. 397.
45. Baba, H. și Mugiya, C., Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1970, p. 13.
46. Eastman, J. W., Spectrochim. Acta, **26A**, 1970, p. 1 545.
47. Kasha, M., Radiation Res., Suppl. **2**, 1960, p. 243.
48. Schulman, S. G. și Winefordner, J. D., Talanta,, **17**, 1970, p. 607.
49. Hamilton, T. D. S., Chem. Phys. Letters, **2**, 1968, p. 374.
50. Lim, E. C. și Yu, M. H., J. Chem. Phys., **45**, 1966, p. 4 742.
51. Wilkinson, F., Quart. Rev., **20**, 1966, p. 403.
52. Ware, W. R. și Baldwin, B. H., J. Chem. Phys., **43**, 1965, p. 1 194.
53. Parker, C. A. și Rees, W. T., Analyst, 83, 1962, p. 99. **87**,
54. Van Duuren, B. L., Chem. Rev., **63**, 1963, p. 325.
55. Mason, S. F., J. Soc. Dyers and Colourists, **84**, 1968, p. 604.
56. White, C. E. și Weissler, A., Analyt. Chem., **42**, 1970, p. 57R
57. Parker, C. A. și Barnes, W. J., Analyst, **85**, 1960, p. 828.
58. Zweidinger, R. și Winefordner, J. D., Analyt. Chem., **42**, 1970, p. 639.
59. Eriksen, E. L. și Ore, A., Phys. Norvegica, **5**, 1971. p. 45, 57.
60. Bauer, R. K. și Cherek, H., Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astron., Phys., **20**, 1972, p. 961.
61. Bojarski, C., Acta Phys. Polonica, **43A**, 1973, p. 391.
62. McGraw, G. E., J. Polymer Sci., **8**, 1970, p. 1 323.
63. Dekkers, J. J., Hoornweg, G. Ph., Maclean, C. Velthorst, N. H., Chem. Phys. Letters, **19**, 1973, p. 517.
64. Zander, M. și Schimpf, U., Angew. Chem., **70**, 1958, p. 503.
65. Weissberger, A., Thin-Layer Chromatography Technique of Organic Chemistry, vol. 12, Wiley-Interscience, New York, 1967.
66. Drushel, H. V. și Sommers, A. L., Analyt. Chem., **38**, 10 1966, p. 10
67. Sawichi, E., Talanta, **16**, 1969, p. 1 261.
68. St. John, P. A. , Water Water Pollut. Handb., **1973**, 1687; Chem, Abstr., **78**, 151410, 1973.
69. Zaharia, C. N., St. cerc. Virusol., **23**, 1972, p. 325.
70. Udenfriend, S., Fluorescence Assay in Biology and Medicine, Academic Press, New York, 1962.

▲ ▲ ▲

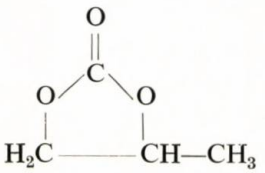
CONSTANTIN LUCA
ALEXANDRA SAPATINO

Extracția wolframului (VI) în carbonat de propilenă

C.D. 546.78:542.61

Wolfram (VI) extraction in propylene carbonate (P.C.) has been studied. The variation curve of the extraction yield has been determined as a function of the *p*H of the aqueous solution. The existence of a displacement in the extraction curves of wolfram and molybdenum allowed to work out a method for separating these two elements.

Carbonatul de propilenă (4-metil-1,3-dioxolan-2-ona):



este un lichid incolor, stabil din punct de vedere chimic, are o constantă dielectrică mare (65 la 25°C), o tensiune de vapori mică și nu este toxic. Aceste proprietăți justifică larga sa utilizare în electrochimie [1—3] și în ultimii ani într-o serie de metode de analiză îndeosebi ca solvent de extracție.

M u r a t a și I k e d a [4, 5] utilizează carbonatul de propilenă pentru extracția fierului sub formă de Fe(III)-tenoiltrifluoracetonat și a molibdenului sub forma unui molibdat condensat $(MoO_3 \cdot 2H_2O)_{13} \cdot 3P \cdot C$.

S t e p h e n s și S u d d e t h [6] au inițiat un procedeu de extracție a complecșilor de Fe(II) cu 1,10-fenantrolină, 4,7-difenil-1,10-fenantrolină și 2,4,6-tripiridil-*sin*-triazină.

Cunoscînd comportarea în soluție apoasă analogă a wolframului cu molibdenul, lucrarea de față își propune să studieze extracția wolframului din medii acide cu carbonat de propilenă și posibilitatea separării acestuia de molibden.

Studiul extracției wolframului (VI) în carbonat de propilenă

S-a urmărit extracția wolframului din soluții acide de wolframat de sodiu într-un volum egal de carbonat de propilenă. Aciditatea soluțiilor de wolframat a fost cuprinsă între *p*H = 1 și *p*H = 6 și asigurată cu cantități corespunzătoare de acid percloric. În tabela 1 sînt date rezultatele obținute pentru un volum de 10 cm³ soluție wolframat de sodiu (10^{-3} mol · l^{-1}) în 10 cm³ de carbonat de propilenă. Timpul de agitare a fazelor a fost de 10 min, iar separarea fazelor efectuată prin centrifugare a durat 5 — 60 min, în funcție de *p*H-ul soluțiilor studiate. După stabilirea echilibrului de distribuție între faze s-a constatat o variație de volum datorită unei solubilități mutuale între apă și solvent. Conținutul în W(VI) al probelor de analizat a fost determinat colorimetric.

Tabela 1

CANTITATEA DE W(VI) EXTRAS (%) ÎN CARECNAT DE PROPILENĂ, ÎN FUNCȚIE DE *p*H

*p*H	% W
1,14	33,3
1,28	44,8
1,58	48,0
1,78	50,8
1,80	57,9
2,25	75,9
2,43	77,3
2,70	89,0
2,90	88,0
3,80	84,6
4,90	60,4
5,60	50,8
5,70	49,0
6,00	37,1

Din curba extracției wolframului în funcție de *p*H (fig. 1) rezultă că extracția este maximă la *p*H cuprins între 2,7 și 3,8 unități.

Rezultatele obținute sînt reproductibile numai pentru un timp de extracție egal sau mai mare decît 10 min, ceea ce dovedește că procesul de extracție este lent.

Date experimentale

Pentru prepararea soluțiilor s-a utilizat wolframat de sodiu p.a. Merck, iar standardizarea soluțiilor s-a efectuat complexonometric [7]. *p*H-ul soluțiilor de wolframat a fost adus la valorile dorite cu acid percloric de puritate p.a. Merck, *p*H-ul măsurîndu-se potențiometric cu ajutorul unui *p*H-metru MV_{11}, Clamann—Grannert, folosind o celulă electrochimică cu electrod de sticlă și electrod de calomel saturat. Etalonarea celulei electrochimice s-a făcut cu o soluție standard de *p*H = 4,01 după metoda N.B.S. [8].

Extracțiile au fost efectuate în carbonat de propilenă pur, preparat de laboratoarele Koch-Licht, Anglia.

În probele supuse extracției, wolframul a fost dozat prin metoda spectrofotometrică cu $SnCl_2$ și KSCN [9]. Determinările spectrofotometrice au fost efectuate cu un spectrofotometru V.S.U. — 1 Karl Zeiss, Jena, iar încercările preliminare la un spectrofotometru D.B., Beckmann.

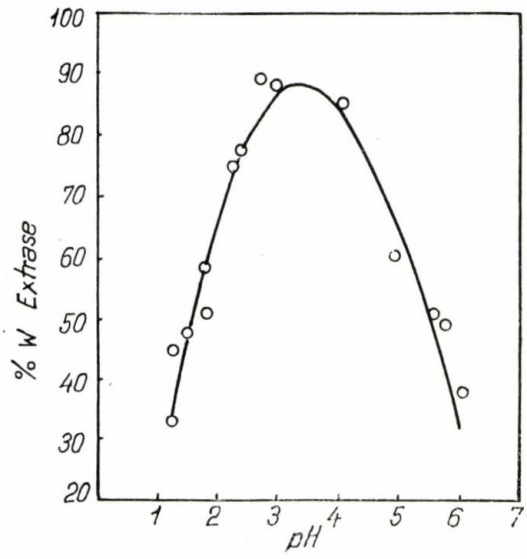


Fig. 1. Extracția W(VI) în carbonat de propilenă în funcție de pH.

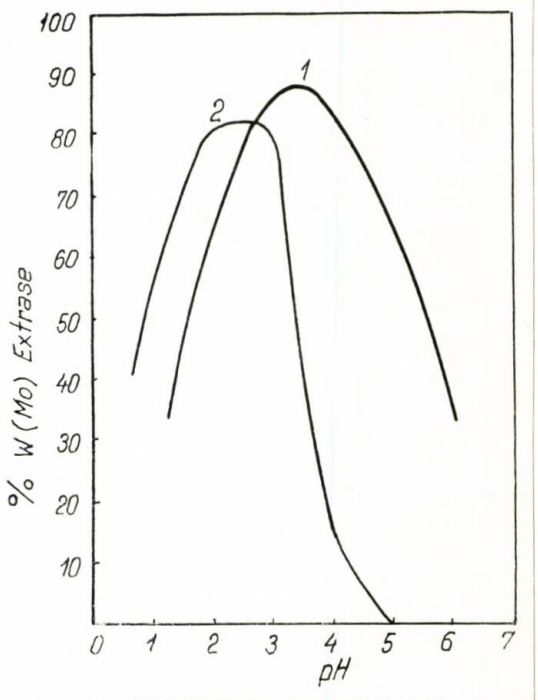


Fig. 2. Curbele de extracție în carbonat de propilenă a wolframului (curba 1) și molibdenului (curba 2) în funcție de pH.

Interpretarea rezultatelor

Luînd în considerație comportarea soluțiilor de wolframat în funcție de pH, se poate aprecia că la pH = 2,7 la care are loc extracția maximă, în faza apoasă există ionul metawolframic $[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$. Wolframul se găsește în aceste condiții, într-o stare de condensare asemănătoare cu aceea a molibdenului, indicată de M u r a t a și I k e d a [10] și anume $(MoO_3 \cdot 2H_2O)_{13}$. Ținînd seama de acest lucru după observațiile experimentale cu privire la viteza lentă a procesului de extracție, este de așteptat ca mecanismul de extracție al wolframului să fie asemănător extracției molibdenului, compusul extras fiind probabil un wolframat condensat care fixează un număr de molecule de carbonat de propilenă. Această ipoteză este în curs de confirmare prin studii spectrale întreprinse asupra produsului de extracție. Pentru moment, s-a apreciat mai important să se studieze posibilitatea separării wolframului de molibden prin extracție în carbonat de propilenă. Acest studiu a fost sugerat de faptul cunoscut din lucrarea lui M u r a t a și I k e d a [10] că extracția molibdenului este nulă la pH = 5.

Separarea wolframului (VI) de molibden (VI) prin extracție în carbonat de propilenă

Reprezentînd curbele de extracție ale wolframului și molibdenului în carbonat de propilenă în funcție de pH (fig. 2) se poate observa că la valori pH > 5, extracția molibdenului este nulă, în timp ce wolframul se extrage în cantitate de ~ 50%. În acest scop au fost efectuate determinări asupra unor soluții care conțineau cantități echivalente de wolfram și molibden la pH = 5,5. Wolframul a fost extras în carbonat de propilenă în proporție de 46,6% în timp ce molibdenul a rămas integral în soluție apoasă. Prezența molibdenului nu afectează randamentul de extracție a wolframului la pH-ul indicat, fapt dovedit de determinări în paralel efectuate în prezența și absența molibdenului. Cantitatea de wolfram extrasă este aceeași în ambele cazuri.

Wolframul poate fi deci separat de molibden din soluție apoasă la pH > 5 prin extracție în carbonat de propilenă.

Randamentul de extracție al wolframului la pH = = 5,5 este de 46% ceea ce impune un procedeu de extracție repetată pentru separarea completă a wolframului.

Concluzii

S-a studiat extracția wolframului (VI) în carbonat de propilenă. Randamentul de extracție a wolframului este maxim pentru valori ale pH-ului soluției apoase cuprinse între 2,7—3,8 unități. În această gamă de pH se extrag 85—89% din wolfram. Timpul de atingere al echilibrului de distribuție este 10 min, iar timpul de separare a fazelor prin centrifugare variază între 5—60 minute, în funcție de pH-ul fazei apoase.

Prin analogie cu extracția molibdenului în carbonat de propilenă și ținînd seama de caracterul lent al procesului de extracție se admite că specia extrasă este un wolframat condensat, stabil la pH = 2,7 ($[H_2W_{12}O_{40}]^{-6}$) care fixează un număr de molecule de carbonat de propilenă.

Ținînd seama că la un pH > 5 extracția molibdenului în carbonat de propilenă este nulă, s-a studiat posibilitatea separării wolframului de molibden. La pH = 5,5 wolframul se extrage în proporție de 46%, putîndu-se realiza astfel o separare a acestui element de molibden prin extracții repetate.

Bibliografie

1. M e r e d i t h, R. E. și T o b i a s, C. W., J. Electrochem Soc. **108**, 1961, p. 286.
2. M a r c e u x, L. S., P r a t e r, K. B., P r a t e r, B. G. și A d a m s, R. N., Anal. Chem., **37**, 1965, p. 1 446.
3. N e l s o n, R. F., și A d a m s, R. N., J. Electroanal. Chem. **13**, 1967, p. 184.
4. M u r a t a, K., și I k e d a, S., Bunscki, Kagoku, **18**, 1969, p. 1 137.
5. M u r a t a, K., Y o k o y a m a, Y. și I k e d a, S., Anal. Chem. **44**, nr. 4, 1972, p. 805.
6. S t e p h e n s, B. G., și S u d d e t h, H. A., Anal. Chem. **39**, 1967, p. 1 478.
7. P o p a, G. și M o l d o v e a n u, S., Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Editura tehnică, București, 1969.
8. L u c a, C., pH-ul și aplicațiile lui, Editura tehnică, București, 1973.
9. H o w e l l F u r m a n, N., Standard methods of Chemical Analysis. The Elements, **1**, 1963, p. 1 17[illegible]
10. M u r a t a, K. și I k e d a, S., [illegible]norg. Nucl. Chem. **32**, 1970, p. 267.

GEORGE E. BAIULESCU
SILVIU POPESCU

Determinarea polarografică a etilmorfinei sau a dioninei

Determinarea etilmorfinei sau dioninei prezintă un interes destul de mare, întrucît se cunosc puține metode electrochimice [1, 2] aplicabile și cu rezultate concludente. Metodele colorimetrice și spectrofotometrice implică în majoritatea cazurilor extracții și se aplică în domenii restrînse, și anume pe cantități mici de dionină, fără a putea determina gradul de puritate. De asemenea, nici alte metode nu au dat satisfacțiile corespunzătoare; erorile au fost destul de mari și au condus la rezultate neconcordante, obținîndu-se valori nereproductibile și foarte diferite.

În lucrarea de față se propun două variante pentru determinarea polarografică a dioninei și respectiv codeinei [3].

Principiul metodei

Dionina sau etilmorfina este un alcaloid semisintetic de mare importanță, avînd o largă utilizare ca medicament cu caracter sedativ și făcînd parte din principalele produse ale industriei farmaceutice, lucru care a impus căutarea unei metode analitice de dozare cantitativă.

Cele două variante ale metodei polarografice au condus la rezultate concludente, avînd avantajul unei bune reproductibilități, nefiind necesară o prelucrare specială, iar determinarea putînd fi socotită extrem de economică, rapidă și exactă.

Ambele variante s-au verificat reciproc.

Impurități, ca: morfina, heroina etc., nu împiedică sau influențează mersul analizei, astfel că reducerea nitroderivatului obținut se desfășoară în condiții optime de înregistrare.

Reactivi

Acid azotic concentrat, p.a.
NH_4OH soluție 1:1
NH_4OH concentrat, p.a.
Timol soluție 1% în alcool metilic
Soluție 0,5% de gelatină
Soluție standard de dionină p.a.
Soluție standard de codeină p.a.

Soluție standard de dionină

Se cîntăresc 0,1 g dionină (clorhidrat) p.a. și se introduc într-un balon cotat de 100 ml. După o ușoară umectare se adaugă 10 ml HNO_3 concentrat lăsînd să se dizolve în totalitate, apoi se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează bine (1 ml soluție etalon = 1 mg dionină).

Soluție standard de codeină

La fel ca și la dionină, se cîntăresc 0,1 g codeină p.a. și se introduc într-un balon cotat de 100 ml. După o ușoară umectare se adaugă 10 ml HNO_3 concentrat lăsînd să se dizolve în totalitate, apoi se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează bine (1 ml soluție etalon = 1 mg codeină).

Aparatura

Determinările au fost efectuate la polarograful LL 60, avînd drept anexă un înregistrator tip Sefram-Graphispot cu sensibilitatea maximă de 0,25 μ A.

La bornele înregistratorului Sefram s-a legat un condensator electrolitic de 500 μ F, capacitate necesară la micșorarea oscilațiilor de curent în perioada de formare și de desprindere a picăturilor de mercur.

S-a folosit drept electrod picător o capilară de 0,07 mm diametru, stabilindu-se viteza de curgere a mercurului la o picătură în 3s[4].

Modul de lucru

Varianta I-a

Se cîntărește circa 0,1 g probă și se introduce într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă 10 ml HNO_3 concentrat pentru dizolvare, iar după ce soluția a devenit clară se aduce la semn cu apă distilată.

Se agită puternic de cîteva ori, iar după omogenizare se pipetează 5 ml soluție într-un balon cotat de 50 ml.

În prezența hîrtiei indicatoare Roșu de Congo se neutralizează cu o soluție de NH_4OH 1:1 pînă cînd hîrtia albastră (în mediu acid) virează spre culoarea inițială roșie (în mediu bazic). Se adaugă un exces de 5 ml NH_4OH concentrat și 1 ml soluție gelatină 0,5%, agitîndu-se după fiecare reactiv introdus în probă. Se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează bine.

O porțiune din soluția pregătită se introduce în fiola de polarografiere și se barbotează timp de 30 min gaz metan sau un curent de azot, pentru îndepărtarea oxigenului, după care se înregistrează la potențialele cuprinse între —0,5 V și —0,66 V pentru dionină și —0,45 V și —0,58 V pentru codeină.

Probele se înregistrează în raport cu un etalon prelucrat în condiții identice.

Varianta II-a

Se aplică tehnica de lucru întocmai ca la varianta I-a, numai că după adăugarea excesului de 5 ml

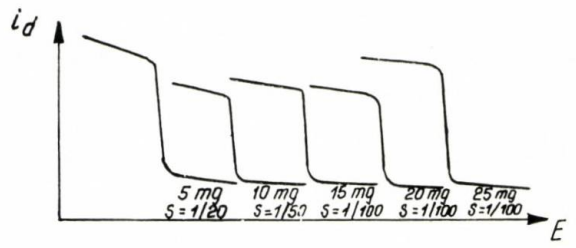


Fig. 1. Curba de etalonare a etilmorfinei sau dioninei.

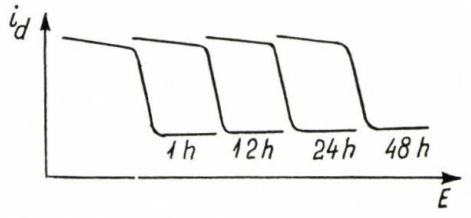


Fig. 2. Curba liniară de etalonare a dioninei.

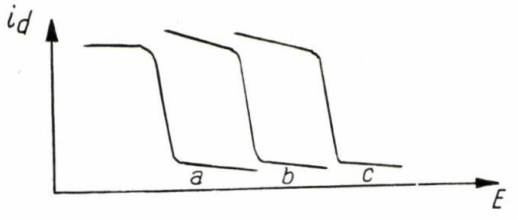


Fig. 3. Curbele polarografice ale dioninei în prezența impurităților:

a — etalon dionină clorhidrat 10 mg; *b* — etalon dionină 10 mg + morfină 20 mg; *c* — etalon dionină 10 mg + 10 mg heroină, $S = 1/20$.

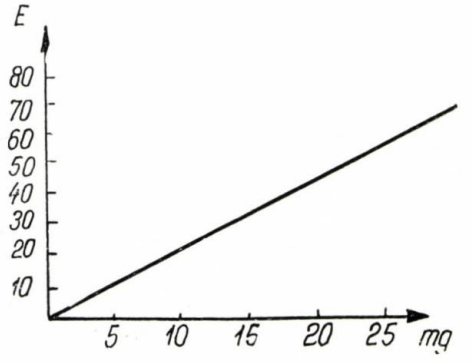


Fig. 4. Înregistrările polarografice ale dioninei la diferite intervale de timp.

NH_4OH concentrat se introduc 5 ml soluție timol 1% (în alcool metilic) și 1 ml soluție gelatină 0,5%, agitîndu-se după fiecare reactiv introdus în probă. Se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează bine.

După barbotarea probei timp de 30 min în celula de polarografiere cu gaz metan sau în curent de azot, se înregistrează la potențiale puțin mai ridicate ca cele arătate la varianta I-a (de ex.: pentru codeină $E_1/2 = -0{,}67$V). Înregistrarea polarografică prin această variantă, se face în condiții optime după 24 de ore, cînd reducerea este terminată și constatată prin stabilizarea coloratiei de la galben-portocaliu la verde [5, 6].

Etalonul se pregătește în condiții similare.

Formula după care se calculează rezultatele determinărilor este dată de raportul:

$$\% C = \frac{I_p \cdot C_{et}}{I_{et} \cdot G} \cdot 100$$

în care:

C este concentrația probei;
I_p — înălțimea treptei probei, mm;
I_{et} — înălțimea treptei etalonului, mm;
C_{et} — concentrația etalonului, mg/ml;
G — greutatea probei luată în lucru, g.

Concluzii

1. Metoda este aplicabilă atît în cazul dioninei, cît și în cazul codeinei; în amestec nu este posibil, întrucît înălțimile treptelor se însumează.

2. Metoda este reproductibilă, iar rezultatele nu au prezentat erori care să depășească ± 3%. De altfel, acest lucru este confirmat atît de curbele de etalonare, ale căror înălțimi respectă proporționalitatea corespunzătoare (fig. 1), cît și de determinările dioninei din probe sintetice, prin metoda polarografică și comparativ colorimetrică.

Sensibilitatea determinării se evaluează ca fiind stabilită la 10^{-3} mg/g probă.

3. Metoda colorimetrică prezintă o curbă liniară tipică (fig. 2) și s-a aplicat chiar pe probele prelucrate după varianta I-a pentru înregistrarea polarografică, creînd astfel avantajul verificării rezultatelor prin ambele metode în același mediu. Determinările s-au efectuat la un fotocolorimetru Pulfrich-Zeiss cu dispozitiv de citire automată Elfo, folosind cuva de 1 cm și filtru violet a cărui lungime de undă este de $\lambda = 450$ mm.

Metoda colorimetrică nu este specifică și, deci, nu se poate aplica decît în cazul determinării dioninei ca atare existentă în cantități mici.

4. Impurități, ca: morfină, heroină etc., nu deranjează mersul determinării polarografice (fig. 3).

5. În loc de HNO_3 concentrat se poate folosi o soluție de HNO_3 1:1 după care proba se încălzește ușor pentru a se forma nitroderivatul respectiv.

6. Prin înregistrarea la diferite intervale de timp, s-au obținut curbe similare pentru varianta I-a, iar în 48 de ore nu s-a constatat nici o modificare asupra înălțimii treptelor, ea rămînînd constantă în tot acest interval (fig. 4).

7. Metoda prezentată are avantaje majore față de cele existente în literatura de specialitate, caracterizîndu-se atît prin rapiditate, cît și prin exactitate și comoditate.

Bibliografie

1. Novotny, B., Cs. Farmacie, **3**, 1954, p. 199
2. Izmailov, N. A. și Bezuglyi, V. D., C.A., **47**, 1953, p. 12 045.
3. Baiulescu, G. și Popescu, S., Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1973, p. 299
4. Zugrăvescu, P. Gh., Rev. Chim. **15**, 1964, p. 298.
5. Dratovsky, M. și Ebert, M., Chem. Listy, **45**, 1951, p. 88.
6. Dratovsky, M. și Ebert, M., C.A., **47**, 1953, p. 9 818.

GH. C. CONSTANTINESCU

Utilizarea colorantului Victoria Reinblau BO în chimia analitică a Au(III)
I. Reacția cu $[AuCl_4]^-$

Metodele spectrofotometrice de analiză se impun din ce în ce mai mult, în ultimul timp, datorită rapidității și preciziei pe care le prezintă, precum și faptului că necesită o aparatură de lucru accesibilă. În practica determinării urmelor de Au din minerale, ape reziduale, diferite concentrate, chimiștii analiști au găsit unii reactivi ca rodamina B [1] sau metilvioletul [2]. Trebuie remarcat faptul că utilizarea rodaminelor în extracție, prezintă avantaje datorită stabilității și sensibilității, dar și dezavantaje, datorită extractibilității mai puțin selective.

Cercetarea unor noi reactivi este necesară pentru a se găsi metode mai selective și mai sensibile de analiză. În acest sens, trebuie elucidată o serie de aspecte privind reacțiile dintre coloranții bazici și anionii complecși ai metalului, influențele liganzilor anionului complex sau ale substituienților în molecula colorantului, precum și proprietățile combinațiilor obținute. Nu sînt lipsite de interes investigațiile asupra tipului de legătură dintre metal și colorant, atît în stare solidă, cît și în soluții apoase sau organice.

În prezenta lucrare autorul își propune să urmărească influența liganzilor Cl^-, Br^-, CN^- asupra reacției de culoare dintre colorantul bazic trifenilmetanic — Victoria Reinblau BO și Au(III). A fost studiat un colorant triarilmetanic, deoarece prezintă bune proprietăți de extracție selectivă. În mediu acid, coloranții bazici și cationici se găsesc sub forma monomeră sau polimeră și pot reacționa fie cu anioni simpli, cum ar fi cei de halogenură, fie cu anioni complecși. Combinațiile obținute cu anioni complecși, cu o stabilitate mai mică sau mai mare, în funcție de colorant și de anion, sînt insolubile în apă. Este interesant că, deși combinația formată este insolubilă în apă, ea se poate dizolva, și prin aceasta, separa din soluția apoasă, cu ajutorul unui solvent organic. Extractele organice prezintă proprietăți spectrofotometrice bine determinate și permit o utilizare a reacțiilor în scopuri analitice, pentru determinarea urmelor de metale. De aceea, a fost necesară conducerea studiului în așa fel, încît să se poată prevedea și apoi selecționa acei compuși care au proprietăți mai bune de extracție selectivă în solvenți organici și un coeficient molar de absorbție adecvate preciziei cerute: aceste cerințe presupun cunoașterea aprofundată a întregii serii de probleme din domeniul echilibrelor în sisteme omogene și eterogene și, de asemenea, cunoașterea și interpretarea corelațiilor dintre structura compușilor studiați și proprietățile lor optice.

Studii asupra mecanismului formării combinațiilor au fost întreprinse mai întîi de O n i s h i [3] care a arătat că obținerea acizilor complecși halogenometalici în soluție apoasă HMX_4, H_2MX_5, H_3MX_6 etc. este urmată de unirea cu cationul colorantului și formarea de asociații ionice.

În lucrare autorul își propune să studieze condițiile de reacție și proprietățile combinațiilor obținute între cationul colorantului bazic trifenilmetanic Reinblau BO și anionul complex $[AuCl_4]^-$. Au fost întreprinse, de asemenea, studii cu privire la structura combinațiilor obținute (spectre IR, analize derivatografice, analiză elementară) și asupra proprietăților spectrofotometrice și conductometrice ale soluțiilor organice, în scopul verificării condițiilor pentru utilizarea lor analitică.

1. Obținerea anionului complex

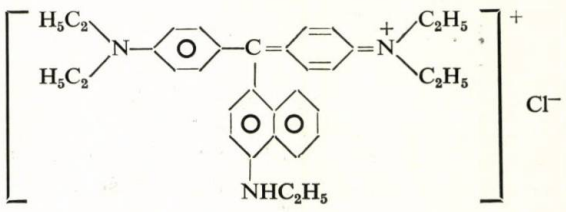
Acidul tetracloruric se poate obține prin adiția HCl la o soluție apoasă de clorură de aur (III) culoarea trecînd de la roșu la galben [4].

$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]$$

În lucrare s-a folosit $H[AuCl_4].4H_2O$ (Merck) prin dizolvare în cantități cunoscute de HCl și diluare cu apă bidistilată.

2. Colorantul Victoria Reinblau BO

S-a folosit un colorant bazic din clasa triaminotrifenilmetanului, cu denumirea comercială Victoria Reinblau BO și care are următoarea formulă (scrisă sub formă merochinoidă):



Victoria Reinblau BO are un nucleu de naftalină cu electroni delocalizați, ceea ce presupune bune proprietăți de reacție [5]. A fost studiat în reacții cu $[TlBr_4]^-$ și $[GaBr_4]^-$ [6, 7]. Colorantul conține în molecula sa grupe cromofore alături de trei auxocromi.

În soluție apoasă neutră, prezintă o coloratie albastră intens, iar în mediu puternic acid (1—4 N) este galben-brun.

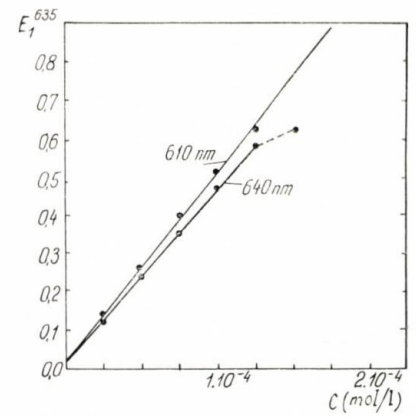


Fig. 1. Spectrul de absorbție electronică al colorantului Victoria reinblau BO.

În mediu bazic, sarea colorată trece într-o formă de bază carbinolică cu grupa OH legată de atomul de carbon central.

Soluțiile apoase sînt stabile la aer, lumină și variații de temperatură timp de mai multe luni. Legea Bouguet-Lambert-Beer se respectă pînă la concentrații de $1{,}75.10^{-4}$ M, la 610 nm și pînă la $1{,}25.10^{-4}$M, la 640 nm (fig. 1). Trebuie menționat faptul că la 610 nm spectrul de absorbție electronică al colorantului prezintă un maximum, iar la 635 nm este maximul de absorbție al combinației formate cu $[AuCl_4]^-$.

3. Reactivi

Soluția apoasă de Au(III) a fost obținută prin dizolvarea $H[AuCl_4]$ într-o cantitate cunoscută de HCl diluat, pregătindu-se o soluție cu titrul 197 μg Au/cm^3. Soluțiile utilizate pe parcursul studiului au fost obținute prin diluarea acesteia. Verificarea titrului s-a făcut prin metoda iodometrică după Chow-Beamish [8].

— Victoria reinblau BO a fost purificat de autor prin recristalizări din alcool etilic absolut. Puritatea foarte avansată a fost verificată prin metoda cu $K_2Cr_2O_7$. Cromatograma pe hîrtie indică o compoziție unitară a colorantului. S-a pregătit o soluție de 10^{-3}M, ținîndu-se cont de puritatea găsită [9];

— HCl p.a. 6N;

— benzen p.a.;

— soluții ale diferiților cationi, sub formă de azotați, cloruri, sulfați.

4. Sinteza complexului

Pentru a se stabili structura și raportul de combinare metal: colorant, au fost tratate circa 0,30 g colorant, dizolvat în 25 cm^3 apă bidistilată la aciditatea optimă realizată cu HCl, cu 1—2 cm^3 soluție, ce conțin circa 0,25 g $H[AuCl_4]$ sub agitare continuă. Precipitatul obținut a fost separat și spălat cu apă bidistilată, apoi uscat la 60°C. Combinația obținută a fost supusă unei analize elementare determinîndu-se clorul potențiometric[10], iar azotul după Pregel [11].

Tabela 1

ANALIZA ELEMENTARĂ A COMPUSULUI (C[VICTORIA REINBLAU BO]$^+$ $[AuCl_4]^-$)

Aur		Azot		Clor	
calculat	determinat	calculat	determinat	calculat	determinat
20,56	20,50	5,14	5,18	17,50	17,61

În tabela 1 se prezintă rezultatele determinărilor comparativ cu cele teoretice. Rezultă că, în stare solidă, raportul de combinare metal: colorant este 1:1.

5. Spectre în IR

Aceste spectre au fost cercetate într-un interval de la 400—4 000 cm^{-1} cu un aparat de tip Perkin Elmer 337. În figura 2 se prezintă spectrele reactivului pur și ale combinației. Se constată că poziția și mărimea benzilor de vibrație nu s-au schimbat după reacție, ceea ce constituie un indiciu că avem de-a face cu formarea de combinații cu transfer de sarcină. Vibrațiile caracteristice legăturii C—N (1 400 cm^{-1}),

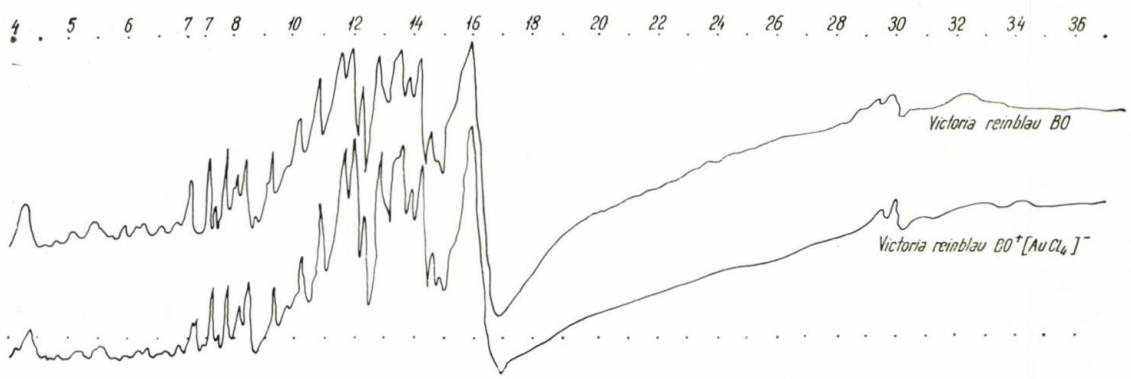


Fig. 2. Spectrele IR ale colorantului și compusului.

C—C (1 600 cm^{-1}), C—H (1 000 cm^{-1}) în spectrele combinațiilor sînt puțin deplasate către frecvențe mai mici, din cauza alungirii legăturii după complexare. Legăturile aurului nu au putut fi puse în evidență, deoarece vibrațiile caracteristice se găsesc sub 400 cm^{-1}, domeniu care nu a putut fi cercetat cu aparatul avut la dispoziție.

6. Determinări derivatografice

Descompunerea termooxidativă a colorantului pur, și a combinației obținute prin precipitarea cu anionul complex $[AuCl_4]^-$ a fost studiată pe cale termogravimetrică [12], în domeniul de temperatură 20—900°C. Derivatogramele, atît ale colorantului pur, cît și ale compusului precipitat, sînt prezentate în figurile 3 și 4 (derivatogramele au fost obținute cu un aparat tip MOM Budapest, la viteza de încălzire 9°C/min, timp de 100 min).

Din figura 3 se observă degradarea colorantului în patru etape distincte. Peste temperatura de 610°C are loc o ardere treptată a reziduului. Treptele de degradare sînt prezentate în tabela 2.

Colorantul pur este descompus total pînă la 610°C în patru trepte de degradare. Curba DTA dă informații asupra efectului termic al fiecărei etape de descompunere. Primele trei trepte prezintă un efect endotermic slab, iar etapa a IV-a, între 450 și 610°C, un efect exotermic puternic, datorat oxidării produșilor de descompunere.

Degradarea combinației obținute cu $[AuCl_4]^-$ are loc tot în patru trepte, cu o altă distribuție gravimetrică a pierderilor (fig. 4, tabela 2). Pînă la 480°C, complexul arată o descompunere endotermică slabă, iar de la 480°C începe un proces exotermic, corespunzător oxidării finale pînă la Au_2O_3, care, sub formă de reziduu, rămîne slab modificat pînă la 900°C. Complexul este mai stabil decît colorantul, reziduul rămas, exprimat în procente față de proba inițială, concordă cu valorile calculate pe baza compoziției date de analiza elementară. Pînă la circa 100°C se pierde aproximativ 4%, care poate fi apa reținută de complex și, respectiv, de colorant.

Corelînd datele derivatografice cu cele obținute la determinarea compoziției, se remarcă o concordanță, raportul de combinare metal-colorant fiind de 1 : 1.

7. Extracția complexului

Extracția a fost efectuată în felul următor: soluția de Au(III) 1.10^{-4}M, în volume de 0,5—2 cm^3, a

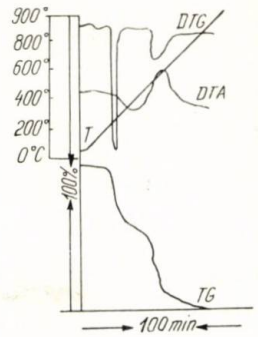


Fig. 3. Derivatograma colorantului Victoria Reinblau BO.

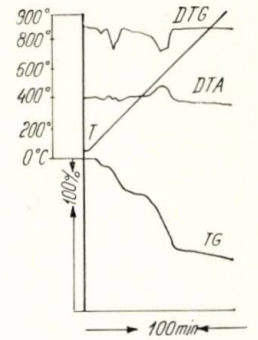


Fig. 4. Derivatograma compusului (R^+ $[AuCl_4]^-$)

fost adusă într-un flacon Erlenmeyer de 50 cm^3 cu HCl 6N. S-a adăugat apă bidistilată și soluția apoasă de colorant 1.10^{-3} M pînă la volumul total de 10 cm^3.

Extracția a fost realizată în 10 cm^3 benzen, prin agitarea probelor timp de 2 min, la un agitator orizontal. S-au urmărit, în primul rînd, extractibilitatea combinațiilor complexe formate și coeficientul de repartiție al Au(III) între cele două faze. În acest scop, după extracție, atît faza apoasă, cît și faza organică au fost evaporate și dezagregate cu H_2SO_4 concentrație la cald și H_2O_2[13]. S-a reluat cu HCl și colorant în cantitățile descrise. Drept metodă comparativă de analiză s-a utilizat metoda lui O n i s h i [14] cu rodamina B. Coeficientul de repartiție a fost calculat apoi făcînd raportul dintre concentrația Au(III) în fază organică și cea în fază apoasă. S-a găsit $q = 8{,}90$ și $E = 90{,}1\%$

Rezultatele obținute prin această metodă au fost verificate prin extracția repetată a Au, de fiecare dată cu 10 cm^3 benzen, și separarea fazelor. Se constată practic că printr-o singură extracție, trec în soluția benzenică 89,63% din cantitatea de Au adăugată inițial. Rezultă, deci, o extractibilitate foarte bună a complexului în benzen.

Trebuie să se precizeze că, în condițiile de lucru, proba-martor este incoloră, cea ce indică lipsa extractibilității colorantului pur.

8. Spectrele de absorbție în domeniul vizibil

La determinarea spectrelor electronice de absorbție a soluțiilor apoase de Victoria Reinblau BO și a celor benzenice de complex, s-a constatat un maximum de absorbție la 610—615 nm pentru colorantul pur și la 635 nm pentru complex, prezentat în figura 5

Tabela 2

TREPTELE DE DEGRADARE A COMPUSULUI ($R^+[AuCl_4]^-$) COMPARATIV CU COLORANTUL PUR

Nr.	Produs	Treapta I		Treapta II		Treapta III		Treapta IV	
		°C	pierderi, %	°C	pierderi %	°C	pierderi, %	°C	pierderi, %
1	Colorant	35—180	3,0	180—320	43,0	320—453	9,4	453—650	38,0
2	Compus	180	4,0	180—290	15,0	290—480	8,5	480—625	31,5

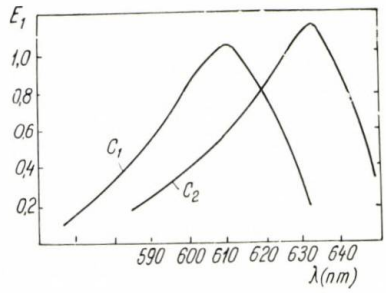


Fig. 5. Caracteristica spectrală C_1 = colorant/apă; C_2 = compus/benzen

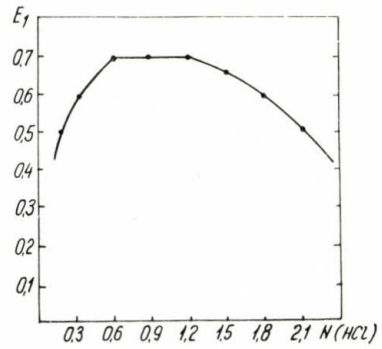


Fig. 6. Influența acidității soluției apoase asupra absorbției.

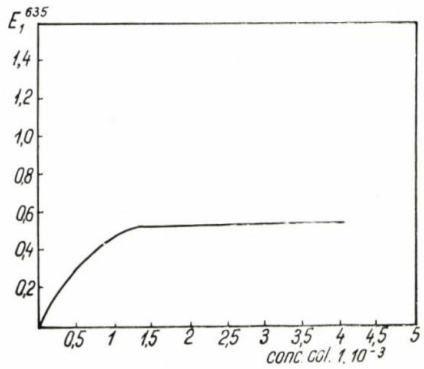


Fig. 7. Influența excesului de reactiv asupra absorbției.

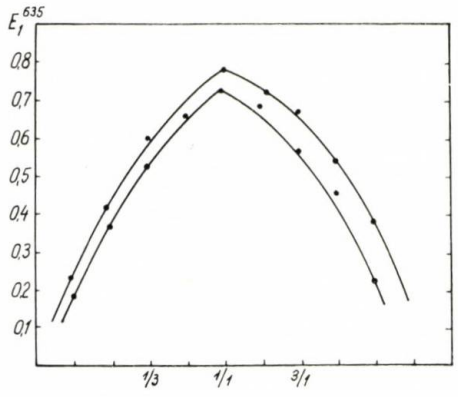


Fig. 8. Determinarea raportului de combinare metal: colorant după metoda Job. C_1 = soluții 1.10^{-4} M; C_2 = soluții 2.10^{-4} M.

Se constată un efect batocrom al maximului de absorbție a complexului, ceea ce era de așteptat la formarea complecșilor cu transfer de sarcină. Determinările au fost efectuate cu un spectrofotometru de tip Spekol (R.D.G.) Carl Zeiss Jena, utilizîndu-se permanent numai cuve de 1 cm.

9. Aciditatea soluției

Reacțiile între Au(III) și Victoria Reinblau BO decurg în mediu de HCl. Din figura 6 se constată că extractibilitatea complexului se menține bună în limite de la 0,6 la 1,4 N, cu un ușor maxim la 1,2 N.

10. Excesul de reactiv

La schimbarea concentrației colorantului de la 1—5 cm³ 1.10^{-3}M se constată o creștere a absorbției pînă la concentrația de $1{,}5.10^{-4}$M la 10 cm³ extract apos, după care absorbția rămîne constantă. Față de cantitatea de Au(III) adăugată, este necesar un exces de aproape 20 de ori pentru deplasarea echilibrului spre formarea complexului. Utilizarea unui exces de reactiv de pînă la 100 de ori nu a dus la absorbții mai mari. Rezultatele se prezintă în figura 7.

11. Studiul compoziției în echilibru

Pentru a se determina raportul de combinare între metal și colorant în soluție organică, a fost folosită metoda J o b [15]. Rezultatele sînt prezentate în figura 8. S-au folosit două perechi de soluții izomolare: curba C_1 soluții $1.10^{-4}M$, curba C_2 soluții 2.10^{-4}M. În soluție organică predomină complexul ($R^+[AuCl_4]^-$). Din cauza excesului de HCl, în soluții pot exista, însă, și alte specii.

12. Constanta de instabilitate

A fost determinată prin folosirea perechilor de soluții neizomolare după Job. În figura 9 se prezintă rezultatele obținute cu perechile de soluții Au:2.10^{-4}, col:1.10^{-4} (curba C_1) și Au:1.10^{-4}, col.:2.10^{-4} (curba

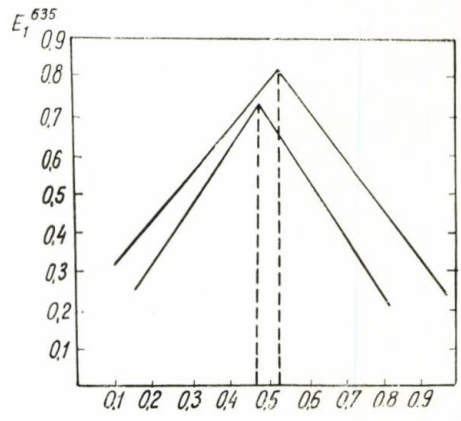


Fig. 9. Aproximarea constantei de instabilitate C_1 = = Au: 2.10^{-4} M. col: 1.10^{-4}: C_2 = Au: 1.10^{-4} M: col: 2.10^{-4} M.

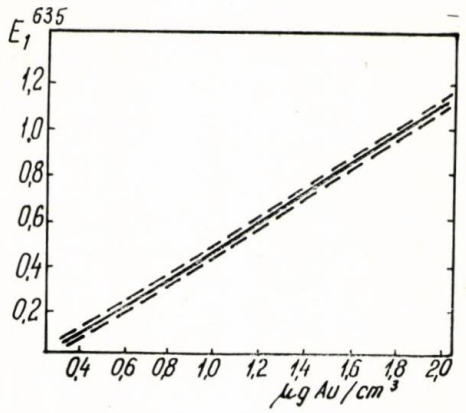


Fig. 10. Graficul de etalonare.

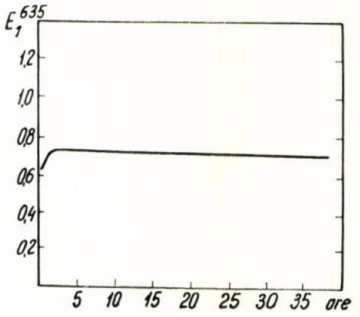


Fig. 11. Stabilitatea extractelor organice.

C_2). S-a utilizat formula simplificată (aplicabilă la sistemele bibazice cu raport molar de combinare 1:1):

$$K_{inst} = \frac{G\ [(1 + p)\ x - 1]^2}{(p - 1)\ (1 - 2\ x)}$$

unde x se determină din graficele din figura 9, iar

$$p = \frac{\text{conc. molară a col.}}{\text{conc. molară a metal}}$$

Valorile obținute sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

VALORILE OBȚINUTE LA APROXIMAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE

Nr. crt.	Concentrația molară		$p = \frac{G'}{G}$	X_{max}	K_{inst}
	$(AuCl_4)^-$	(Victoria Reinblau BO)$^+$			
1	2.10^{-4}	1.10^{-4}	2,0	0,48	$3,2.10^{-4}$
2	1.10^{-4}	2.10^{-4}	1,5	0,53	$2,9.10^{-4}$

$K_{inst.\ mediu} = 3,05 \cdot 10^{-4}$

13. **Determinări conductometrice**

Studiile conductometrice au fost realizate în mediu de benzen și efectuate asupra soluțiilor benzenice ale complexului, comparativ cu proba-martor fără Au(III) și cu benzenul pur. Pentru determinări a fost folosit aparatul megaohmmetru tip Tetralin Statron R.D.G., utilizîndu-se relațiile:

$$U_K = U_M \cdot R_N \cdot k \cdot \text{scala}\ (\Omega)$$
$$\sigma = U_K \cdot 0,75\ (\Omega\ \text{cm})$$

unde 0,75 = constanta celulei iar $\gamma = \frac{1}{\sigma}\ (\Omega^{-1} \cdot cm^{-1})$

Rezultatele se prezintă în tabela 4.

Diferența de conductivitate între benzen și martor se datorește prezenței apei și a urmelor de acid dizolvate de benzen, în urma amestecării fazelor. Față de martor, conductivitatea complexului crește cu aproape un ordin de mărime, ceea ce poate fi atribuit unei disocieri a compusului studiat în apa dizolvată de benzen. Această concluzie este confirmată și de constanta de instabilitate a complexului determinată spectrofotometric.

14. **Studiul condițiilor pentru utilizarea analitică a reacțiilor**

Curba de etalonare. Studiul variației absorbției cu concentrația aurului (III) a arătat că legea Lambert-Beer se verifică în domeniul 2—20 μ g în 10 cm³ extract. Dreapta de etalonare medie s-a determinat prin metoda mediilor discontinue [16], iar intervalul de încredere a fost calculat din produsul: $t.s_x$ în care t (Student) este de 3,14, la o probabilitate de 98%, iar $s_x = 0,058$.

Sensibilitatea reacției a fost găsită la 0,2 g Au/cm³ (fig. 10).

Interval de încredere = $t.\ s_x = 0,183$

Coeficientul molar la extincție $\varepsilon = 53\,000$

Ordinea adăugării reactivilor. A fost stabilită urmărindu-se acțiunea logică a fiecăruia și apoi s-a verificat prin încercări. S-a format în soluție ionul tetraclorurat și apoi s-a produs reacția cu colorantul.

Tabela 4

REZULTATELE ANALIZEI CONDUCTOMETRICE

	U_M	R_N	k	Scala	U_k Ω	$\rho\ (U_k \cdot 0,75)$ Ω · cm	$\gamma = \frac{1}{\rho}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$
Benzen p.a.	10^2	10^2	0,1	0,1	$0,11.10^{12}$	$0,82.10^{11}$	$1,22.10^{-11}$
Martor	10^2	10^6	0,1	4,4	$0,33.10^8$	$0,33.10^8$	$3,0.10^{-8}$
$(R^+ AuCl_4^-)$	10^2	10^5	0,1	5,0	$0,5.10^7$	$0,38.10^7$	$2,7.10^{-7}$

Ordinea reactivilor este deci Au(III), HCl, apă, colorant, bnzen.

Stabilitatea extractelor organice. Timpul de agitare a celor două faze nu mai are importanţă dacă el depăşeşte 1 minut. Menţinînd extractul organic în contact cu faza apoasă, cu oxigenul din aer şi sub influenţa luminii naturale, au fost determinate extincţiile pe durata a circa 100 de ore. În figura 11 se prezintă rezultatele. Practic, după trecerea a 5 min de la separarea fazelor extractul este clar, stabil şi poate fi colorimetrat. Stabilitatea se menţine peste 80 ore.

Interferenţa ionilor străini. S-a verificat interferenţa ionilor care dau combinaţii asemănătoare aurului, sau care în mod obişnuit însoţesc aurul în apele reziduale sau minereuri. Reacţia nu este deranjată de cantităţi moderate de Co, Ni, Zn, Cd, Ti, dar este deranjată prin creşterea extincţiei de $Tl^{III}>$ $Bi^{III}>$ Sb^{III} şi prin scăderea extincţiei de $In^{III}>$ Fe^{III}.

Pragurile de interferenţă (cantitatea minimă de metal în $\mu g/cm^3$ de la care se provoacă abaterea de la legea Bouguer-Lambert-Beer) sînt :($\mu g/cm^3$)

Tl(III) = 6,1;, In(III) = 9,2; Bi(III) = 16,7; Sb(III) = 24,4; Fe(III) = 110,0.

Concluzii

Reacţia colorantului bazic Victoria Reinblau BO cu anionul complex $[AuCl_4]^-$ este sensibilă şi reproductibilă. Combinaţia formată se extrage bine în benzen, extractibilitatea fiind de peste 90%. Extractele benzenice au bune proprietăţi spectrofotometrice, respectă legea Bouguer-Lambert-Beer în intervalul 0,2—2,0μg Au/cm^3 şi sînt stabile peste 80 de ore. Sensibilitatea şi, mai ales, selectivitatea reacţiei sînt bune.

Prin eliminarea interferenţei, provocată în special de In, Tl, Sb, Bi, şi Fe, reactivul studiat este indicat a fi folosit în determinarea urmelor de Au(III) în minerale, soluri sau ape reziduale.

Bibliografie

1. Mac Nalty, B. I. şi Woollard, L. N., Anal. Chim. Acta **13**, 1955, p. 154.
2. Ducret, L. şi Maurel, H., Anal. Chim. Acta. **21**, 1959, p. 74.
3. Onishi, H. şi Sandell, E. B. Anal. Chim. Acta. **24**, 1961, p. 413.
4. Remy, H. Lehrbuch der anorganischen Chemie, II, Ed. Geest u. Portzig, Leipzig, 1961, p. 496.
5. Constantinescu, C. Separarea şi determinarea Tl (III) cu coloranţi bazici. Teză de doctorat, Universitatea. „Al. I. Cuza" Iaşi, 1974.
6. Constantinescu, Gh. C. Rev. roum. Chim., Bucureşti, sub tipar
7. Constantinescu, C. Rev. chim. (Bucureşti) **24**, nr. 7, 1973, p. 565.
8. Chew, A. şi Beamish, F. E. Talanta, **10**, 1963, p. 883.
9. Lastovschi, R. P. şi Vainstein, I. I. Tehniceskii analiz v proizdvestve promcjutocinih i cristelei. Gesudarstvenee naucine tehnicescoe izdatelistve himicescoi literaturi, Moskwa, 1958.
10. Lealicov, I. S. Metode fizice chimice de analiză. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1961, p. 399.
11. Furman, N. H., Standard methods of chemical analysis, Editia II, editura, van Nostrand, New York, 1962—1963.
12. Vicol, O. Biro, A. Schneider, I. Thermal Anal. **1**, 1969, p. 435.
13. Fişel S. Chimia analitică cantitativă Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1973, p. 294.
14. Onishi, H. Mikrochim. Acta, **9**, 1959.
15. Job, P. Ann. Chem. **9**, 1928, p. 113.
16. Liteanu, C. Volumetria, Ed. IV: a, Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti, 1973.

▲ ▲ ▲

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A 2-CLOR-5-METOXI-PIRIMIDINEI

BREVET NR. 53975

Invenţia are ca obiect un procedeu pentru prepararea 2-clor-5-metoxipirimidinei, produs care se utilizează în sinteza organică, la prepararea medicamentelor şi a coloranţilor.

Conform invenţiei, produsul, se obţine prin tratarea directă a 2-hidroxi-5-metoxipirimidinei cu următorii agenţi de clorurare: pentaclorură de fosfor, oxiclorură de fosfor, triclorură de fosfor sau clorură de tionil, la temperaturi de 20—120°C.

Procedeul este simplu şi se realizează într-o singură treaptă, cu randamente mari (75%).

Autori:
ing. Dan Marin Belu
farm. Cilianu Steliana

Titular:
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, Bucureşti

Dosar: 57664
Data înregistrării: 30.08.1968
Data publicării: 10.03.1972

C.I.B.: C 07d, 51/36
Cl.: 12p, 7/01
C.Z.U.: 547.853

TURN DE RĂCIRE

BREVET NR. 55695

Invenţia se referă la un turn de răcire, prin stropire şi picurare, cu tiraj forţat. Turnul de răcire, conform invenţiei, asigură formarea unei pelicule uniforme de apă, întrucît la partea superioară a turnului vertical există nişte dispozitive de dispersare a apei, alcătuite din nişte talere mobile, care realizează un jet uniform deasupra unor grinzi cu secţiune transversală poligonală cu muchiile rotunjite. Deasupra dispozitivului de dispersare este montat un separator de picături.

Turnul de răcire asigură şi un randament superior.

Autori:
ing. Petre Rădulescu
ing. Paul Teodoroiu
ing. Pompiliu Iacobescu

Titular:
Combinatul chimic Craiova

Dosar nr.: 63895
Data înregistrării: 13.07.1970
Data publicării: 24.06.1973
(356)

Int. cl.: F 28 c 1/00
Cl.: 17 e, 2/02
C.Z.U.: 621.565.7

ILEANA NEAMȚIU

Analiza cromatografică în strat subțire a unor acizi fosfonici derivați de la acenaften

I. Dozarea acidului 5-nitroacenaftenfosfonic

Datorită activității interesante anticolinesterazice a acidului 1-acenaftenfosfonic și a derivaților lui 5- respectiv 5,6-dinitro [1], s-a studiat în laborator de către autoare sinteza acestor acizi [2, 3]. Problemele ridicate pe parcursul sintezei în legătură cu controlul analitic, au dus la concluzia că singura metodă simplă și rapidă de punere în evidență și dozare a acestora, o constituie metoda cromatografică în strat subțire. După clasificarea lui Lamotte și colab. [4] care au inițiat cercetările teoretice în domeniul compușilor organofosforici, acizii fosfonici studiați de autoare se încadrează în grupa I, aceea a compușilor care posedă grupări fosforice identice și care diferă prin prezența sau absența grupării (—OH) și numărul acestora în moleculă. Sistemul de solvenți care convin în general pentru acest tip de substanțe conțin apă și încă o componentă polară cum ar fi alcoolii sau cetonele [4]. Acest tip de developant se poate folosi atît pe straturi cu celuloză, cît și cu silicagel. Pentru condițiile noastre de lucru s-a preferat silicagelul ca adsorbant pentru că rezistă la reactivi de identificare acizi și la temperaturi ridicate. Astfel pentru studiul efectuat prin cromatografie în strat subțire am încercat o serie de developanți în care componenta de bază este dioxanul, la care s-au adăugat în proporții diferite, solvenți cu polaritate mai mare (tabela 1).

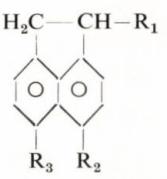
Pentru identificarea compușilor organofosforici în literatura de specialitate sînt indicați o serie de reactivi [7—11]. Metodele obișnuite de punere în evidență cu vapori de iod [5] și cu acid sulfuric- bicromat [6] cu utilitate generală în cazul compușilor organici, s-au dovedit a nu fi utile pentru produșii studiați de autoare. Barney [7] a utilizat reacția albastrului de molibden pentru identificarea diferiților compuși organofosforici. Însă din cauza folosirii benzidinei ca agent reducător, operație care necesită precauții speciale, și a tehnicii de lucru foarte complicate, s-a renunțat la această metodă. De asemenea, metoda aplicată de Taulli [8] care se bazează pe aceeași reacție, folosind însă ca agent reducător hipocloritul de sodiu, este destul de complicată necesitînd o serie de reactivi și fiind în același timp puțin sensibilă. Aplicabilitate satisfăcătoare pentru identificarea produșilor studiați de autoare a dovedit reactivul molibdenic modificat de Lamotte [4] cu care s-au obținut rezultate bune. Pentru acizii nitrofosfonici s-au încercat reactivi de identificare generali ca, hidroxid de sodiu alcoolic [9], soluție de roșu de metil puternic alcalină [10] și un reactiv specific: amestecul de dimetilsulfoxid și etilendiamină (1:1) [11]. Sensibilitatea reacției de identificare față de diverșii reactivi folosiți este dată în tabela 2.

Deoarece după cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [3], la nitrarea acidului 1-acenaftenfosfonic în vederea obținerii acidului 5,6-dinitroacenaftenfosfonic, se formează pe lîngă produsul de bază și derivatul 5-nitro (în raport de 1/0,3—1/0,4 părți greutate). Dozarea acestuia din urmă este de real interes.

Tabela 1

VALORILE R_f ALE ACIZILOR FOSFONICI STUDIAȚI ÎN FUNCȚIE DE DLVELOPANȚII FOLOSIȚI (A — D)

Nr. crt.	Substanța			R_f			
	R_1	R_2	R_3	*A*	*B*	*C*	*D*
1	$-PO_3H_2$	$-H$	$-H$	0,10	0,31	0,10	0,47
2	$-PO_3H_2$	$-NO_2$	$-H$	0,15	0,38	0,30	0,58
3	$-PO_3H_2$	$-NO_2$	$-NO_2$	0,25	0,77	0,68	0,64



A — dioxan: metanol: alcool butilic terț. (8:1:1).
B — dioxan: apă (9:1)
C — dioxan: metanol (1:1)
D — dioxan: metanol: acid acetic glacial: alcool butilic *terț.* (5:4:0,5:0,5).
Plăci cromatografice cu silicagel G (Merck), 250 μm grosime neactivate.

Metoda de dozare

— Soluție standard de acid 5-nitroacenaftenfosfonic, $4 \cdot 10^3$ μg/ml;
— plăci cromatografice cu silicagel G Merck neactivate, grosimea stratului 250 μm;
— microseringă Hamilton de 10 μl;
— Chromoscan Joyce-Loebl MK II (filtrele 580, 10D, apertura 1005);
— developant: dioxan-metanol (1:1);
— reactiv de identificare: Roșu de metil 1% în soluție 10% NaOH.

Pentru analiza cantitativă s-au aplicat cantități între 8 μg și 40 μg. În acord cu observațiile făcute de Shellard și colab. [12] într-un studiu asupra determinărilor densitometrice cu aparatul Chromoscan, se constată și în cazul de față o proporționalitate neliniară la reprezentarea grafică a ariei vîrfului în funcție de concentrație (figura 1). Din acest motiv

Tabela 2

SENSIBILITATEA REACȚIEI DE IDENTIFICARE A ACIZILOR FOSFONICI FAȚĂ DE REACTIVII FOLOSIȚI

Nr. crt.	Substanța			Limita de identificare față de reactivi			
	R_1	R_2	R_3	Reactiv molibdenic	DMSO : EDA (1 : 1)	Roșu de metil 1%, soluție alcalină	NaOH alcoolic soluție saturată
1	$-PO_3H_2$	$-H$	$-H$	2,8 μg	—	—	—
2	$-PO_3H_2$	$-NO_2$	$-H$	2,5 μg	—	6,8 μg	10,4 μg
3	$-PO_3H_2$	$-NO_2$	$-NO_2$	3 μg	0,4 μg	4,9 μg	6,7 μg

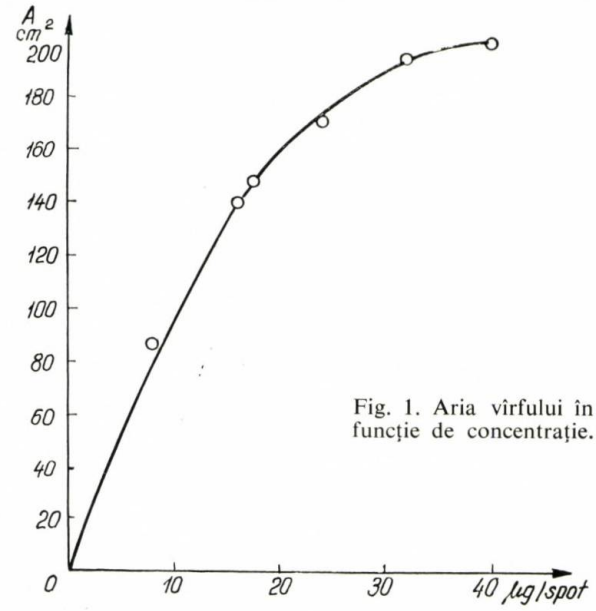


Fig. 1. Aria vîrfului în funcție de concentrație.

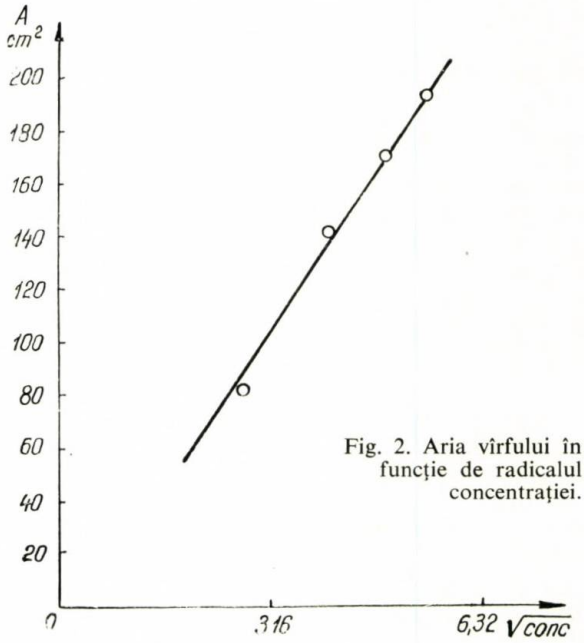


Fig. 2. Aria vîrfului în funcție de radicalul concentrației.

s-a reprezentat aria în funcție de radicalul concentrației (fig. 2).

Pentru măsurarea deviației standard și a erorii relative s-a făcut un amestec de acid 5-nitro și 5,6-dinitroacenaftenfosfonic în proporție de 16,0: 52,0 μg/μl din care s-a aplicat pe aceeași placă cromatografică 10 probe de concentrație egală. Rezultatele sînt date în tabela 3. Pentru o mai corectă determinare a conținutului de acid 5-nitroacenaftenfosfonic din produsul 5,6-dinitro, datorită unei nereproductibilități perfecte a condițiilor de lucru, se cromatografiază pe lîngă proba de determinat și o serie de concentrații din scara etalon, deci se construiește de fiecare dată o curbă de etalonare în acest fel $s = 3{,}0\%$.

Tabela 3

DETERMINAREA DEVIAȚIEI STANDARD ȘI A ERORII RELATIVE LA DOZAREA ACIDULUI 5-NITROACENAFTENFOSFONIC

Nr. crt.	Cantitatea aplicată, μg	Cantitatea găsită, μg	Deviația de la valoarea reală, %	$\bar{x}$	σ	s %
1	16,0	16,0	0			
2	16,0	16,5	3,1			
3	16,0	16,0	0			
4	16,0	15,0	6,25			
5	16,0	16,5	3,1	15,3	0,06	3,26
6	16,0	14,5	9,4			
7	16,0	15,0	6,25			
8	16,0	14,8	7,5			
9	16,0	15,0	6,25			
10	16,0	15,6	2,5			

$\bar{x}$ = valoarea medie; σ = deviația standard; s = eroarea relativă

Concluzii

Metoda stabilită permite dozarea rapidă a acidului 5-nitroacenaftenfosfonic din masa de reacție rezultat ca produs secundar la sinteza acidului 5,6-dinitroacenaftenfosfonic. În acest scop s-a stabilit developantul și reactivul de identificare potrivit pentru separarea cromatografică a principalilor produși prezenți în masa de reacție.

Bibliografie

1. Vîlceanu, R., Szabadai, Z., Neamțiu, I. și Pod, L., Studia Biophysica, **42**, 2, 1974, p. 135.
2. Vîlceanu, R. și Neamțiu, I., Rev. de Chim., **24**, 3, 1973, p. 153.
3. Neamțiu, I. și Vîlceanu, R., Rev. de Chim., **25**, 1, 1974, p. 12.
4. Lamotte, A., Francina, A. și Merlin, J. C., Colloq. Int. Cent. Nat. Rech., Sci., **182**, 1970, p. 331.
5. Stahl, E., Thin Layer Chromatography, Acad. Press, New York, 1965, p. 493.
6. Ehrhard, E. și Cramer, F., J. Chromatog., **7**, 1964, p. 405.
7. Barney, J. E., J. Chromatog., **20**, 1965, p. 334.
8. Taulli, T. A., Analyt. Chem., **39**, 1967, p. 1 901.
9. Pelloni-Tamaș, V. și Johan, F., Cromatografia în strat subțire, Ed. teh. București, 1971, p. 230.
10. Modro, T. A. și Piekos, A., Tetrahedron, **28**, 1972, p. 3 867.
11. Hoffsommer, J. C. și Mc. Cullought, J. E., J. Chromatog. **38**, 1968, p. 508.
12. Shellard, E. J. și Alann, M. Z., J. Chromatog., **33**, 1968, p. 347.

▲ ▲ ▲

R. FULLER*

Aplicații și avantaje ale folosirii schimbătoarelor de căldură cu plăci paraflow, în industria chimică

Deși schimbătoarele de căldură cu plăci AVP Paraflow au fost concepute acum 50 de ani pentru pasteurizarea laptelui, ele sînt utilizate și astăzi atît în Anglia, cît și în alte țări. Schimbătoarele de căldură cu plăci (fig. 1) pot fi utilizate pentru încălzirea sau răcirea soluțiilor corosive și a fluidelor vîscoase. Schimbătoarele cu plăci din titan, sînt folosite în diverse instalații pentru răcirea apei saturate cu clor, care se recirculă prin coloana de răcire a clorului aflat în contact direct cu apa proaspătă.

În industria clorului, schimbătoarele prevăzute cu plăci de Incaloy se utilizează pentru răcirea apei fierbinți, saturată cu hidrogen și contaminată cu sodă caustică și cu urme de mercur.

Aceste schimbătoare de căldură se mai pot utiliza în următoarele situații: răcirea lichidelor foarte corosive (acid fosforic concentrat, fierbinte, plăci din Incoloy) și răcirea perboratului de sodiu, înaintea cristalizării (plăci din oțel inoxidabil). Schimbătoarele de căldură tubulare utilizate anterior pentru răcirea perboratului de sodiu, nu erau adecvate datorită formării cristalelor în timpul răcirii.

Adesea țevile erau complet blocate de cristale și trebuiau curățate.

Utilizarea schimbătoarelor cu plăci în industriile în care igiena produsului este importantă (industria alimentară, a băuturilor alcoolice), a determinat extinderea folosirii lor și în domeniul biochimiei, în industria antibioticelor și farmaceutică; astfel, schimbătoarele de acest tip sînt folosite la sterilizarea rapidă la temperatură foarte înaltă, a mediilor de cultură, înaintea fermentării.

În principiu, schimbătoarele de căldură sînt formate dintr-un cadru de oțel, care cuprinde un „cap" fix și un „suport terminal" rigidizate între ele cu tije superioare și inferioare și dintr-o placă „mobilă" de strîngere; această placă este suspendată de bara superioară și ghidată pe bara inferioară. Pe aceleași bare sînt suspendate și ghidate plăcile pentru transfer termic ale căror margini sînt prevăzute cu garnituri de etanșare; pachetul de plăci este strîns între capul fix și placa „mobilă", în timpul funcționării aparatului.

Fiecare placă are pînă la 4 găuri (sau părți), cîte una în fiecare colț al plăcii (fig. 2) numai două dintre orificii sînt etanșate (unul în partea superioară și unul în partea inferioară). Plăcile sînt astfel aranjate, încît orificiile fără etanșare alternează cu cele cu etanșare. În acest mod cele două fluide între care are loc transferul termic sînt dirijate spre spații succesive între plăci. Unul din lichide curge într-un sens prin spații alternative între plăci, pe cînd celălalt lichid (de încălzire sau de răcire) curge în sens opus, prin spațiile intermediare (fig. 3). Suprafața plăcilor este canelată sau ondulată, ceea ce produce turbulență lichidului care curge între plăci. Aceasta are ca efect îmbunătățirea transferului termic și nu permite depozitarea particulelor solide din suspensie, pe suprafața plăcilor. În zona orificiilor cu garnituri de etanșare, acestea sînt prevăzute cu un dublu spațiu de etanșare cu aer, *3*, între cele două lichide (fig. 2), ceea ce face imposibilă amestecarea celor două medii. Sînt prevăzute orificii, *4*, de scurgere din spațiul de etanșare cu aer, care, în rarele cazuri de lipsă de etanșare, fac posibilă observarea imediată a scurgerii.

În afara unei viteze mari de transfer termic, spațiul închis între plăci asigură o suprafață mare de transfer termic pe unitatea de volum, iar utilajul ocupă un spațiu foarte mic. Canelurile de pe plăci, care provoacă turbulența, ajută menținerea în suspensie a particulelor solide, ceea ce duce la reducerea pericolului de înfundare a plăcilor la prelucrarea suspensiilor sau a soluțiilor cristalizabile. Dacă înfundarea este inevitabilă, curățirea plăcilor se face simplu; prin desfacerea unui set de plăci, fiecare placă poate fi examinată individual și dacă este necesar poate fi îndepărtată cu ușurință. Construcția permite în anumite limite, adăugarea suplimentară a unor plăci pentru mărirea suprafeței de transfer termic. Greutatea schimbătoarelor de căldură Paraflow este mai mică decît a altor schimbătoare care realizează același efect; ele necesită, deci, fundații mai mici. Deoarece numai muchiile plăcilor sînt în contact cu mediul înconjurător, pierderile de căldură sînt mici, iar izolarea termică nu este necesară. Plăcile se pot executa din oțel anticorosiv, titan, Incoloy, Monel, nichel, Hastelloy, Inconel, tantal, aluminiu, alamă etc. și sînt mai ieftine.

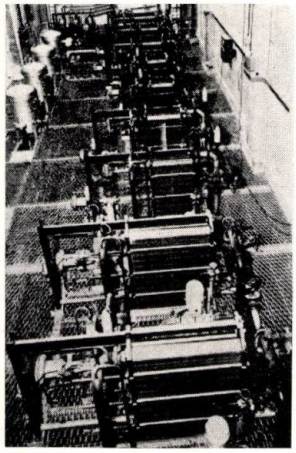


Fig. 1. Grup de schimbătoare de căldură cu plăci.

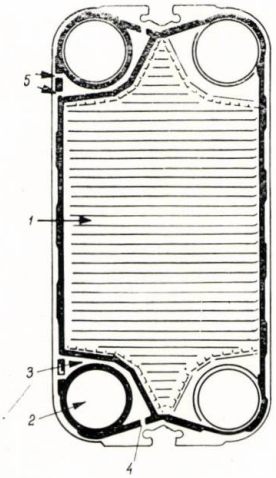


Fig. 2. Placa unui schimbător de căldură cu plăci:
1 — primul lichid; 2 — al doilea lichid; 3 — buzunar, în legătură cu atmosfera; 4 — orificii de scurgere; 5 — orificii în garnitura de etanșare.

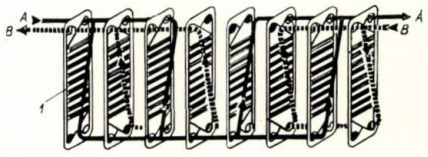


Fig. 3. Principiul de funcționare a unui schimbător de căldură Paraflow:
1 — garnitura de etanșare; *A A* — traseul lichidului cald; *B, B* — traseul lichidului rece.

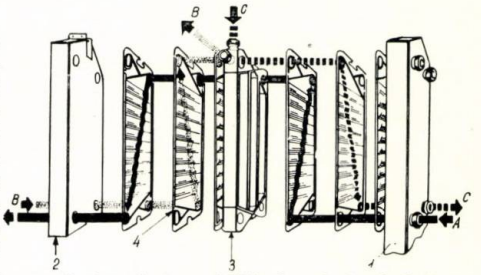


Fig. 4. Principiul de funcționare a unui schimbător de căldură cu plăci Paraflow, pentru operații multiple de transfer termic:
1 — placă „de capăt"; 2 — placă „mobilă"; 3 — placă „de legătură"; 4 — orificii de legătură cu atmosfera buzunarelor de control (cu aer); *A A, B B* și *C C* — traseele celor trei lichide participante la operațiile de transfer termic.

Plăcile Paraflow se realizează în 10 tipodimensiuni, de la dimensiunea minimă, **Junior,** care are o capacitate de 2 300 l/h, pînă la dimensiunea maximă **R 145,** care asigură 1 000 000 l/h. În mod obișnuit plăcile Paraflow sînt proiectate pentru presiuni de 10 daN/cm² și 20 daN/cm². Temperatura maximă de funcționare este de 150—160°C, în funcție de materialul din care este executată garnitura de etanșare: cauciuc sintetic sau un elastomer nitrilic, butilic, neoprenic sau butadien-stirenic. Cauciucurile siliconice, Viton și EPDM (etilenă-propilenă-metilen-dienă) permit ridicarea temperaturii de lucru la 170—180°C. Unele garnituri sînt executate din fibre de azbest, comprimate, permițînd ca temperatura de funcționare să fie de 250°C. Materialul din care este confecționată garnitura, trebuie să corespundă proprietăților chimice ale lichidului prelucrat și temperaturii de funcționare.

Dacă se introduce o placă de legătură (care permite alimentarea cu un fluid și eliminarea altuia), schimbătorul poate fi utilizat pentru diferite procese multiple de transfer termic, (fig. 4). Aceasta permite ca o singură placă Paraflow să fie utilizată pentru scopuri diferite. Se poate folosi de exemplu căldura îndepărtată într-un proces de răcire, pentru preîncălzirea unui alt lichid.

* AVP INTERNATIONAL LTD. CRAWLEY, SUSSEX, ANGLIA.

noutăți pe meridiane

· conjunctură economică

Previziuni în industria îngrășămintelor chimice.

Industria îngrășămintelor chimice este în străinătate una din ramurile cele mai afectate de creșterea prețurilor materiilor prime, motiv care a generat elaborarea a numeroase studii prospective în legătură cu dezvoltarea producției și consumului acestor produse. O sinteză a acestor lucrări referitoare la consumul de îngrășăminte, exprimat prin indicele anual de creștere ținînd seama și de indicii medii anuali de creștere din ultimele două decenii, este indicată în tabela 1.

Aceleași prognoze exprimate în milioane tone elemente nutritive sînt arătate în tabela 2.

Pentru a nu reproduce toate variantele de previziune asupra dinamicii de consum a îngrășămintelor pe plan mondial (în funcție de starea de malnutriție și subnutriție în unele țări slab dezvoltate, și de acoperirea cererilor de alimente ale populației la nivelul anului 1980) în tabela 3 sînt redate sintetic părerile diverșilor autori cu privire la consumul mondial de îngrășăminte din 1980, exprimat în milioane tone elemente nutritive.

Estimările efectuate în paralel de către aceleași instituții pe baza planurilor de dezvoltare în perspectivă publicate de diferite țări sau concerne duc la concluzia că în general în ceea ce privește producția de îngrășăminte aceasta este oarecum echilibrată cu necesarul așa încît nu se întrevăd decalaje mari între cerere și ofertă. Prognoze mai precise au putut fi făcute pînă în anul 1978 pe baza instalațiilor anunțate a fi construite și a estimărilor principalilor furnizori de instalații pentru fabricarea îngrășămintelor. În acest sens, luînd în considerare capacitățile de producție actuale, capacitățile ce vor fi puse în funcțiune și cele ce vor fi dezafectate, se previzionează următoarea dinamică a capacităților mondiale de producție, exprimate în milioane tone (tabela 4).

Industria de îngrășăminte chimice a suferit pe plan mondial un șoc puternic în cursul anului 1974 datorită creșterii prețului materiilor prime de bază (hidrocarburile pentru îngrășămintele cu azot și fosfații naturali pentru îngrășămintele cu fosfor) cu un indice de creștere neîntîlnit în ultimul secol la nici o altă materie primă. Astfel, în timp ce prețul țițeiului a crescut în decursul a 12 luni de la 30—35 $/t la 100 $/t, prețul rocilor fosfatice a crescut în medie de la 15 $/t la 65—75 $/t. Ca efect direct al acestor majorări, prețurile celor două îngrășăminte fosfatice principale, fosfatul de amoniu și superfosfatul triplu, au crescut în al doilea semestru al anului 1974 cu aproximativ de trei ori în comparație cu nivelul prețurilor practicate la sfîrșitul anului 1972 și începutul anului 1973, atingînd 350—400 $/t.

Această majorare bruscă a dus la o reținere din partea consumatorilor, care s-au restrîns la achiziționarea cantităților minime necesare. Pe de altă parte, creșterea prețului rocilor fosfatice a generat investiții masive în explorarea și exploatarea zăcămintelor de fosfați naturali. În plus o serie de țări din nordul Africii, deținătoare de zăcăminte fosfatice, au început să își dezvolte o industrie proprie de îngrășăminte fosfatice.

Într-o lucrare de prognoză prezentată în cadrul Conferinței de îngrășăminte TVA ce a avut loc la mijlocul anului 1974 se

Tabela 1

Perioada	N	P_2O_5	K_2O	Total
1950—1972	10,5%	6,0%	7,0%	8,1%
1972—1977	10,4—11,5%	7,3—8,5%	8,1—9,4%	8,9—10,2%
1977—1980	7,2— 8,4%	4,8—5,8%	7,0—8,1%	6,5—7,5%

Tabela 2

Anul	N	P_2O_5	K_2O	Total
1974	41,8	25,8	20,6	88,2
1975	46,2—46,7	27,4—27,7	23,1—29,9	96,5—97,5
1976	50,3—52,2	28,3—29,5	24,4—25,4	103—107,5
1977	55,2—58,5	30,0—31,8	26,7—27,4	111—117,7
1978	59,5—63,5	31,4—33,5	27,6—29,5	118,5—126,5
1979	63,5—68,5	33,0—35,7	29,5—31,8	126—136
1980	67,9—73,9	34,5—37,7	31,6—34,6	136—142,2

Tabela 3

Sursa	N	P_2O_5	K_2O	Total
TVA—SUA 1974	56,9	31,1	25,6	113,4
FAO—oct. 1973	64,4	40,5	28,2	133,1
ONUDI	68,2	36,9	28,0	133,1
G. R. ALLEN-Anglia 1974	67,4—73,9	34,5—37,7	31,6—34,6	134,0—146,2

Tabela 4

	1974	1975	1976	1977	1978
Îngrășăminte cu azot (N)	45,6	48,8	51,9	55,3	60,3
Îngrășăminte fosfatice (P_2O_5)	26,1	28,3	29,9	32,7	34,3

iar amoniacul anhidru pentru suprafețe de minimum 250 ha, așa încît studiile despre reducerea costurilor de încorporare a îngrășămintelor chimice în sol s-au axat în principal pe folosirea îngrășămintelor solide. Pe această linie s-a constatat că economii importante de manoperă se realizează la administrare folosind îngrășăminte în vrac. Astfel pentru un teren agricol de 30 hectare la îngrășăminte simple manopera pe an scade de la 135 om-ore la îngrășămintele ambalate în saci, la 69 om-ore la îngrășămintele în vrac, iar în cazul îngrășămintelor complexe de la 53 om-ore/ha în saci la 24 om ore/ha în vrac.

Tabela 5

	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980
Total mondial din care:	21,1	25,3	27,3	29,5	29,6	29,7	29,8
America de Nord	7,0	9,1	9,8	9,9	9,9	9,9	9,9
Europa de Vest	4,8	5,4	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Țări socialiste	5,2	5,5	5,8	5,8	5,9	6,0	6,1
Alte țări dezvoltate	1,4	1,6	1,6	2,1	2,1	2,1	2,1
America Latină	0,8	0,9	1,6	1,7	1,7	1,7	1,7
Africa	0,7	1,8	1,8	2,1	2,1	2,1	2,1
Asia	1,2	1,8	1,8	2,1	2,1	2,1	2,1
Necesar mondial	23,6	24,8	26,1	27,3	28,6	29,9	31,2
disponibil sau deficit de capacitate.	+0,1	+0,8	+1,3	+1,9	+1,5	+0,5	—0,9

apreciază că în perioada 1974—1977 producția de roci fosfatice va crește sensibil pe plan mondial și, ca urmare, și producția de acid fosforic. Pe baza aceluiași studiu se apreciază că producția mondială de acid fosforic va crește de la 19 milioane t P_2O_5 în 1973 la 27 milioane t P_2O_5 în 1978. În tabela 5 se indică, în milioane t P_2O_5, estimările privind capacitatea de producție mondială de îngrășăminte fosfatice pe regiuni geografice în perioada 1974—1980.

Din examinarea acestui tabel rezultă că, pe baza studiilor efectuate de TVA, omenirea va dispune de un ușor excedent de capacitate de producție pentru îngrășămintele fosfatice pînă în anul 1979, pentru anul 1980 întrevăzîndu-se un deficit de capacitate de circa 3%, deficit ce intră în limita erorilor de estimare.

Pentru industria de îngrășăminte cu azot, compania britanică British Sulphur Corporation a făcut unele estimări privind capacitatea de producție mondială de amoniac, care, exprimată în milioane tone azot, este indicată în tabela 6.

Mulți experți printre care și cei ai departamentului agriculturii din S.U.A. apreciază că aceste capacități vor satisface pe deplin necesarul mondial de îngrășăminte pînă în anul 1980. Deși există temeri în unele cercuri de specialitate în legătură cu disponibilul de gaze naturale în perspectivă, pentru a obține cel mai ieftin amoniac atît ca efort de investiții, cît și ca preț de cost, acestea nu sînt întrutotul justificate întrucît în prezent, din cantitatea totală de gaze naturale ce se consumă pe plan mondial, industria amoniacului nu consumă decît aproximativ 3%.

Creșterea prețurilor îngrășămintelor chimice a impulsionat studiile legate de sporirea eficienței acestora. Printre acestea figurează și un studiu efectuat de BASF în R. F. Germania cu privire la reducerea cheltuielilor de încorporare în sol a îngrășămintelor. Problema reducerii acestor cheltuieli este legată și de necesitatea reducerii manoperii de încorporare a îngrășămintelor, știut fiind faptul că în ultimii ani, ca efect al dezvoltării industriale, se remarcă pe plan mondial o scădere continuă a forțelor de muncă disponibile pentru agricultură. În R. F. Germania de exemplu în timp ce în anul 1950 un muncitor agricol trebuia să încorporeze în sol 1,8 t îngrășăminte chimice, în anul 1974 a trebuit să încorporeze 8,5 t. În funcție de condițiile de sol, de climă și de mărimea terenurilor agricole din această țară, s-a ajuns la concluzia că îngrășămintele lichide la presiunea atmosferică nu sînt economice decît pentru suprafețele de peste 60 ha,

Tabela 6

	1973/74	1976/77	1980/81
Total mondial din care:	60,8	75,6	93,7
Europa de Vest	14,2	15,6	16,7
Europa de Est	17,2	22,3	24,7
America de Nord	13,3	15,8	18,5
America Centrală	0,8	1,1	2,3
America de Sud	1,0	1,5	3,4
Africa	1,0	2,0	2,3
Asia	12,9	16,9	25,4
Oceania	0,4	0,4	0,4

Costul administrării îngrășămintelor pe un teren de 100 ha scade de la 45 mărci/ha la îngrășămintele ambalate în saci la 30 mărci/ha la îngrășămintele în vrac.

Economia reală pe care o realizează consumatorul este mai mare întrucît la cifrele amintite, se mai adaugă și costul sacilor folosiți la ambalaj, respectiv diferența de preț de achiziții între îngrășămintele ambalate și aceleași produse livrate în vrac.

Metodele experimentate au fost diferite. Cele mai eficiente s-au dovedit a fi acelea care folosesc șoproane de depozitare a îngrășămintelor în apropierea căii ferate sau a șoselelor, unde vagoanele sau autotrenurile echipate cu buncăre descarcă îngrășămintele prin cădere liberă pe simple platforme acoperite. De aici, cu ajutorul unor remorci ele sînt transportate în zona de aplicare unde tractoare echipate cu dispozitive de împrăștiere le distribuie pe teren. O analiză mai amănunțită a costurilor de investiții a dus la concluzia că depozitele orizontale, respectiv platformele acoperite, sînt mult mai economice decît depozitarea pe verticală.

Folosirea îngrășămintelor în vrac s-a dovedit eficientă în cazul terenurilor cu suprafețe mai mari de 20 ha. Pentru suprafețe mici și terenuri individuale, în condițiile din R. F. Germania, folosirea îngrășămintelor în vrac nu prezintă o eficiență sporită.

ECN oct. 1974, CEN nov. 1974

tehnico-științifice

Hrana într-un viitor apropiat

Problema obținerii hranei din resurse neconvenționale a depășit de mult, ca dimensiuni, limitele industriei alimentare, în această acțiune fiind antrenate pe plan mondial din ce în ce mai mulți specialiști din alte domenii, cum ar fi: chimia, ingineria chimică, bioingineria etc. După unii experți, hrana va deveni pentru omenire problema numărul unu la sfîrșitul acestui deceniu așa încît ea constituie în prezent obiectul unor ample analize și cercetări fie în cadrul unor organisme naționale, fie internaționale cum este, de exemplu, FAO (Organizația pentru alimentație și agricultură din cadrul Organizației Națiunilor Unite). În ultimii ani atît publicațiile științifice și tehnice de specialitate cît și presa, au acordat o mare atenție descoperirii unor resurse noi de alimentare atît pentru furajarea animalelor, cît și pentru hrana oamenilor, resurse care să difere ca proveniență de cele folosite pînă acum. O scurtă trecere în revistă a acestor lucrări permite gruparea noilor resurse după cum urmează:

— microorganisme bogate în proteine, ca: bacterii, alge, drojdii, fungi, etc.

— produse vegetale bogate în proteine și extrase proteice din produsele vegetale sau celule vegetale crescute în culturi de tesut;

— produsele animale, inclusiv făina de pește sau de carne, precum și celule de origine animală crescute în culturi de tesuturi;

— alimente integral sintetice preparate prin sinteze chimice.

Fiecare grupă de alimente din cele patru sus-menționate prezintă pentru omenire un mare interes atît din punct de vedere nutritiv, cît și economico-social, dezvoltarea producției de alimente din resurse neconvenționale presupunînd luarea în considerare atît a valorii nutritive, cît și a costului noilor produse.

Pînă în prezent cercetările care au furnizat volumul cel mai mare de informații sînt legate de culturile de microorganisme. Toate procedeele industriale pentru obținerea hranei pe această cale, cunoscute în literatură sub numele de proteine monocelulare, se bazează pe cultura algelor, bacteriilor, drojdiilor, mucegaiului și a fungilor în culturi submerse. În aceste culturi s-au folosit surse diferite de carbon și energie, începînd cu bioxidul de carbon și lumina solară pentru fotosinteza hidraților de carbon la alge și terminînd cu hidrocarburile sau alcoolii inferiori în procedeele care dezvoltă culturi ce nu necesită fotosinteza. Din rezultatele obținute pînă în prezent pe culturile de alge, bacterii, drojdii și fungi s-a ajuns la concluzia că bacteriile și drojdiile au o viteză de reproducere mai mare decît algele și fungii. În culturi submerse bacteriile, drojdiile și fungii dau randamente mai bune decît algele. Este interesant de remarcat că, hidrocarburile, ca medii de cultură, prezintă un randament mai mare decît hidrații de carbon. Din punct de vedere economic, indicele cel mai important în culturile de ființe monocelulare îl constituie productivitatea celulei, respectiv masa de celule obținute pe unitatea de volum de cultură în unitatea de timp. Din cercetările efectuate rezultă că productivitatea celulei este mai mare pentru un microorganism în proces continuu față de același microorganism în proces discontinuu. Astfel, în cazul culturilor de bacterii, folosind ca mediu nutritiv metanul, productivitatea celulei crește de la 0,15 g/l.h în proces discontinuu la 2,39 g/l.h în proces continuu, iar în cazul folosirii metanolului productivitatea celulei crește de la 2,5 g/l.h în proces discontinuu la 6,75 g/l.h în proces continuu.

Dintr-o analiză comparativă a conținutului de proteine a diferitelor microorganisme rezultă că celulele bacteriilor au un conținut de azot și de proteine brute mai ridicat decît algele, drojdiile și fungii. Totuși, nu trebuie trecut cu vederea faptul că multe microorganisme și mai ales drojdiile au un conținut de azot neproteic ridicat, în special acizi nucleici care le limitează utilizarea. Pe de altă parte multe bacterii sintetizează cantități mari de poli-beta-hidroxibutirați atunci cînd mediul de cultură are un conținut ridicat în carbon în comparație cu hidrogenul (20 : 1 sau chiar mai mult) ceea ce face imposibilă folosirea acestor celule la nutriția animalelor sau a oamenilor. De aceea, toate culturile de bacterii destinate alimentării cu proteine trebuie crescute în condiții menite să favorizeze producerea concentrației de azot și să împiedice existența unui exces de carbon care duce la formarea polimerului sus-amintit. Este necesar ca, în afara analizelor uzuale, în cazul bacteriilor să se dozeze și concentrația în poli-beta-hidroxibutirat, iar în cazul drojdiilor, conținutul în azot neproteic. Din analiza chimică a proteinelor rezultate prin culturi de microorganisme rezultă că majoritatea acestora dețin toți aminoacizii esențiali cu excepția metioninei sau a triptofanului care se găsesc sub limitele minime admise de FAO. Metionina sintetică se obține la un preț care permite suplimentarea masei proteice, obținute prin fermentație, cu acest aminoacid în timp ce prețul actual al triptofanului nu permite acest lucru. În ceea ce privește valoarea nutritivă, exprimată prin următorii indici:

PER — randamentul în proteine;

BV — valoarea biologică;

NPV — utilizarea netă a proteinelor, se constată că nici o proteină obținută prin culturi de microbi nu atinge la indicii de mai sus valorile atinse de ou în stare uscată. Prin adaos de 0,3% DL metionină la masa de *Candida lipolytica*, BV și NPU cresc la un nivel similar celui din oul în stare uscată.

Culturile de drojdii folosite la hrana găinilor au dat rezultate satisfăcătoare. Alți autori indică rezultate bune la folosirea fungilor în furajarea animalelor, cele mai avantajoase din punct de vedere nutritiv fiind date de fungii de *Fusarium semitectum*.

Problemele se complică atunci cînd se pune problema întrebuințării microorganismelor în nutriția umană. În cazul algelor de exemplu acestea au, în funcție de specie, mirosuri, arome sau culori care fac necesar un tratament prealabil costisitor. În Africa, anumite populații se hrănesc cu alga *Spirulireo maxima*, dar cercetări asupra valorii nutritive și a acțiunii sale asupra organismului nu s-au făcut. În prezent, în Mexic se studiază într-o instalație-pilot obținerea acestei alge.

În ceea ce privește bacteriile, utilizarea lor în nutriția umană ridică și ea o serie de probleme. Unii cercetători au constatat la voluntarii hrăniți cu celule uscate de *Hydrogenomona* și *Aerobacter aerogenes*, tulburări gastrointestinale ce au fost atribuite existenței endotoxinei în celule.

De aceea, adoptarea proteinelor din bacterii ca mijloc nutritiv necesită o largă experimentare atît în vederea stabilirii gradului de nocivitate al toxinelor izolate, cît și pentru punerea la punct a metodelor de extragere a acestora.

În cazul folosirii drojdiilor în nutriția umană s-a constatat o creștere a conținutului de acid uric din urină. Unii cercetători au comunicat că prin testele efectuate pe voluntari care s-au hrănit cu 45 g/zi *Candida Utilis* conținînd 2,9 g acizi nucleici s-a constatat o creștere sensibilă a acidului uric în sînge. Pe baza rezultatelor obținute, ei consideră consumul a 2 g de acizi nucleici din drojdie pe zi ca limită maximă sub care nu există pericole.

Acidul ribonucleic conținut în *Candida utilis* poate fi parțial distrus prin șocul termic al celulelor la temperatura de 68°C timp de 1—3 secunde urmate de o incubare la 50—55°C timp de două ore, perioadă în care are loc o degradare endogenă a acidului ribonucleic cu ajutorul ribonucleazei. Cu toate acestea procedeul nu a fost industrializat și nici măcar experimentat în fază-pilot. În ultimii ani au luat un mare avînt cercetările și chiar industrializarea folosirii de hidrocarburi sau alcooli inferiori ca sursă de carbon pentru proteine de furajare.

Principalele procedee și caracteristicile produselor obținute sînt indicate în tabela 1, comparativ cu sursele convenționale.

Activitatea de cercetare axată pe biosinteza proteinelor se efectuează în numeroase institute de cercetări din lume, care se preocupă intens de obținerea și folosirea proteinelor prin biosinteză. Este subliniată importanța pe care o prezintă resursele neconvenționale de hrană atît pentru animale, cît și, în viitorul nu prea îndepărtat, pentru oameni.

În paralel cu cercetările biologice se desfășoară ample cercetări tehnologice. Pe baza acestora s-a ajuns la concluzia că fermentatoarele continue cu recirculație de aer sînt preferabile fermentatoarelor discontinue cu dispozitiv de amestecare.

Așa cum s-a menționat la începutul acestei note, culturile de microorganisme

Tabela 1

Procedeul	Microorganismul folosit	Substratul	Conținut în			Hidrați de carbon
			proteine	lipide	cenușă	
British-Petroleum						
— Lavera-Franța	Drojdii	motorină	68—70	1,5—2	7,9	
— Grangemouth-						
— Anglia	Drojdii	*n*-parafine	60—62	8—10	6	
— Sardinia-Italia	Drojdii	*n*-parafine	60—62	8—10	6	
ESSO-Nestle						
SUA-Elveția	Bacterii	*n*-parafine	62—73	10—15	6—12	10
,,	Drojdii	*n*-parafine	54	10	7	26
Grupul ,, francez						
de proteine	Drojdii	*n*-parafine	60	10	7	30
Hoechst-Uhde-						
Gelsenberg-RFG	Drojdii	*n*-parafine	58	4,5—8,5	2,5—4,5	
ICI-Anglia	Bacterii	metanol	79—83	7	8	
Liquichimica-						
Italia	Drojdii	*n*-parafine	60	2—4	6—11	20
Shell-Anglia	Bacterii	metan	62,5		6	
,,	Bacterii	metanol	77,5		6	
Concentrat de						
făină de pește			67	0,75		
Făină de soia			37—53	15—23	4—6	

nu sînt decît marile direcții pe care s-a axat activitatea de cercetare în domeniul obținerii hranei din resurse neconvenționale. Culturile de celule vegetale au constituit, de asemenea, un volum de cercetare deosebit de important. În acest sens s-au încercat culturi de tesuturi de morcov, submerse în fermentatoare aerate de 6 litri. Adăugînd în mediul de cultură lapte de cocos, randamentul de creștere a fost de 30,6 g/l greutate netă în cinci zile ceea ce echivalează cu 6,1 g/l zilnic. Pentru evitarea infectării culturii cu mucegaiuri și bacterii a fost necesar adaosul a 20 p.p.m. tiloză și a 25 unități de micostatice în mediul de cultură. Dificultățile întîmpinate pînă acum în legătură cu viteza de creștere a tesuturilor vegetale și cu posibilitățile de infecție a mediului de cultură fac să nu se întrevadă industrializarea acestor procedee în viitorul apropiat. În aceeași categorie se situează și proteinele obținute din făina de frunze sau din deșeurile vegetale ale plantelor anuale. În procesele de extracție a proteinelor din frunze apar dificultăți datorită unor glicoxizi toxici existenți în frunzele unor plante cît și culorii închise a proteinelor rezultate. La acestea se mai adaugă și faptul că în frunze există acizi grași polinesaturați și în special acidul linolenic care cu ajutorul lipoxidazelor existente, se oxidează. Eliminarea acestora și inactivitatea lipoxidazelor implică înlocuirea uscării prin pulverizare cu uscarea în tambur rotativ, fapt ce crește prețul de cost al acestor proteine peste cel al proteinelor obținute prin biosinteză cu 0,16—0,20 dolari/kg, limitînd astfel dezvoltarea procedeelor respective.

În ceea ce privește dezvoltarea de celule animale în culturi de țesuturi, aceasta a fost realizată cu succes în instalații-pilot pentru cercetări în domeniul virusologiei și al cancerului dar trecerea ei la obținerea de proteine pentru nutriție nu se dovedește deocamdată, de actualitate. Extracția de proteine din făina de pește este un procedeu ce poate fi considerat pus la punct și aplicabil pentru multe specii de pește. Cercetări ample au desfășurat în acest domeniu serviciile de pescuit ale marinei naționale S.U.A.; producția acestui tip de proteine are loc astăzi pe scară industrială. Majoritatea procedeelor folosesc extracția cu solvenți ca izopropanolul sau dicloretilena. Produsele rezultate au o valoare nutritivă pentru om similară cu a peștelui din care au fost extrase. Totuși, proteinele în cauză conțin cantități prea mari de fluor extras din oase, care trebuie eliminat înainte de a fi utilizat în nutriția umană.

Dezvoltarea producției de proteine din resurse neconvenționale depinde în primul rînd de eficiența economică rezultată, respectiv de prețul cu care se pot achiziționa. Astfel, în tabela 2 se dau orientativ prețurile acestora în dolari în anul 1974 pe piața S.U.A. în comparație cu cel al proteinelor obținute din resurse convenționale.

Din examinarea datelor prezentate în acest tabel rezultă că în condițiile S.U.A., proteinele de proveniență microbiană vor putea concura, în viitorul apropiat, pe cele din plante, ca făina de soia sau cea din semințe de bumbac. Introducerea drojdiilor obținute din hidrocarburi în țările vest-europene de către firma British-Petroleum indică faptul că acest produs înlocuiește făina de pește sau de soia folosită pînă în prezent. Din aceste fapte se desprinde concluzia că fabricația de proteine microbiene pentru furajarea animalelor apare oportună în țările în care proteinele din surse convenționale au devenit insuficiente și mai ales în țările care dispun și de surse proprii de hidrocarburi.

Proteinele microbiene pot fi utilizate în alimentația umană nu ca atare ci ca adaos în alimente pentru creșterea valorii lor nutritive iar cele din frunze își vor găsi locul în alimentația animalelor și plantelor în măsura în care vor fi competitive.

Proteinele din pește pot fi folosite în hrana oamenilor, în cantități limitate și provenite de la un număr limitat de specii întrucît în sens contrar apar acumulări de metale grele și de toxine în organism. Este probabil ca ele să fie limitate la folosirea ca adaos la legume fără ca prin aceasta să se obțină o îmbunătățire substanțială a valorii lor nutritive.

Problema obținerii de proteine sintetice nu apare totuși de imediată actualitate, ținînd seama de eforturile ce se depun pe plan mondial pentru dezvoltarea producției de cereale și de randamentele superioare ce au început să se realizeze prin folosirea îngrășămintelor, a antidăunătorilor, a irigațiilor etc.

Oricum, trebuie remarcat că în prezent organizațiile statale din toată lumea acordă o atenție deosebită calității proteinelor din resurse neconvenționale în vederea evitării unor accidente în masă ca urmare a unor efecte secundare. În acest sens, în toate țările producătoare de astfel de produse se urmărește lipsa endotoxinelor în proteinele de proveniență bacteriană, a toxinelor în alge, a reziduurilor toxice la drojdiile crescute pe hidrocarburi, a micotoxinelor în produsele fungice, a glicosidelor toxice

Tabela 2

Sursa	Conținut în proteine, %	Preț, produs $/kg	Preț, proteine $/kg
Alge (chlorella)	45	0,45	1
Bacterii, metan	50—70	0,35—0,40	0,50—0,80
Micrococus cerificans			
(*n*-parafine)	72	0,35—0,40	0,49—0,55
Pseudomonas (metanol)	80	0,30—0,45	0,38—0,56
Drojdii Candida (etanol)	50	0,66—0,80	1,32—1,76
Candida utilis (leșii bisulfitice)	50	0,20—0,26	0,40—0,50
Candida lipolitica (motorină)	60	0,30—0,45	0,50—0,75
Proteine din pește	75—80	1,00	1,25—1,33
Proteine din frunze	50	0,75	1,50
Animale			
făină de carne	50	0,20	0,40
făină de pește	60	0,29	0,48
Vegetale			
făină de soia	44	0,18	0,41
făină de semințe de bumbac	41	0,15	0,37

în proteinele din frunze și a metalelor grele și a toxinelor la proteinele din pește.

Chem. ind. 9/74
Chem. Process Eng. 9/74

Electroliza soluției de clorură de sodiu cu un consum scăzut de energie

Economia de energie sub orice formă constituie o preocupare majoră în industria chimică din toată lumea atît datorită consumului energetic ridicat al unor subramuri, cît și recuperării încă insuficiente a căldurii degajate în procesele exoterme ce se desfășoară în alte sectoare ale sale. În afara activității de reproiectare a unor reactoare, schimbătoare de căldură, circuite de răcire sau încălzire etc., un accent deosebit se pune și pe îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație. În rîndurile de mai jos se dau ca exemplu perfecționările aduse pe această linie la un mare consumator de energie electrică din industria chimică și anume la electroliza soluției de clorură de sodiu. Pe baza unor estimări recente s-a ajuns la concluzia că prin folosirea de anozi metalici atît la celulele cu mercur, cît și la cele cu diafragmă se obțin reduceri de consum de energie de circa 15% ceea ce, pe continentul nord-american, de exemplu, reprezintă o economie anuală de 2 250 milioane kWh.

Cu prilejul unui simpozion ținut la sfîrșitul anului 1974 de societatea de chimie britanică la Liverpool, cu tema „Clorul-74", s-au prezentat o serie de comunicări din care se desprind următoarele:

În ultimii ani celulele cu mercur ocupă în Europa locul predominant în producția de clor. Această situație există și în S.U.A. În Japonia în anul 1975, ca urmare a recentelor dezvoltări realizate, ponderea celulelor cu diafragmă va fi de 65% în timp ce a celor cu mercur de numai 35%. În perspectivă, în S.U.A. se întrevede de asemenea o mutare a producției de pe celule cu mercur pe celule cu diafragmă ca urmare a restricțiilor legal impuse în legătură cu emisiunile de mercur în atmosferă și în apele reziduale. Același interes pentru celulele cu diafragmă începe să se contureze și în sudul Europei. Costul unei instalații de 900 t/zi clor, în prețuri S.U.A. 1974—1975 (în mil. dolari), defalcat pe sectoare, este redat în tabela 1. Din examinarea acestor cifre rezultă că, din punctul de vedere al efortului de investiții, valorile sînt apropiate între cele două tipuri de instalații. Avantajul principal al celulelor cu mercur constă în faptul că în acest caz se permite obținerea unei sode caustice pure. Un sondaj făcut pe piața S.U.A. duce însă la concluzia că o astfel de sodă este necesară consumatorilor numai în proporție de 16%, iar în R.F. Germania indică un necesar între 16 și 18% pentru soda caustică provenită din celulele cu mercur. Chiar și în astfel de cazuri se pot folosi celule cu diafragmă utilizînd procedeul P.P.G.—DH pentru purificarea sodei caustice. Înlocuirea anozilor de grafit cu anozi metalici a început în anul 1968 prin folosirea anozilor de titan. În aceste condiții se poate lucra la o tensiune mai joasă la aceeași densitate de curent. Astfel, la o tensiune dată, celulele echipate cu anozi de titan pot atinge o densitate de curent de 15 000 A/m² în timp ce pentru aceleași celule, la aceeași tensiune, densitatea de curent ce se poate atinge cu anozi de grafit este de numai 10 000 A/m². Din exploatarea unor astfel de celule s-a constatat că prin folosirea anozilor de titan se obține un randament al curentului mai bun cu 1—2%. Ca urmare, la un același consum de energie în kWh/t, pentru o celulă dată, celula cu anozi de titan poate funcționa la o densitate de 15 000 A/m² în timp ce celula cu anozi de grafit la numai 8 500 A/m². Modificările cerute de adoptarea celulelor cu anozi din grafit la anozi din titan sînt minime astfel că procedeul care duce în fapt la creșterea producției de clor și sodă a instalației se dovedește avantajos.

La celulele cu diafragmă s-au adus de asemenea îmbunătățiri pentru reducerea prețului de cost. Pe această linie anozii de grafit au fost înlocuiți cu așa-numiții anozi expandabili care reduc consumul de energie electrică, iar diafragmele din asbest care aveau o durată de utilizare de numai 90 de zile au fost înlocuite cu diafragme modificate cu o durată de utilizare de peste 500 zile. Aceste îmbunătățiri puse la punct de firma nord-americană Shamrock au fost aplicate industrial într-o instalație de electroliză în Japonia.

Perfecționările amintite reduc tensiunea, în celulele cu diafragmă cu 150 mv la o densitate de curent de 1 500 A/m², avînd drept rezultat o reducere a energiei consumate.

ECN 18 oct. 1974, Chem. Eng. oct. 1974

Tabela 1

Instalații	Celule cu diafragmă	Celule cu mercur
Saramură	3,5	5,0
Celule de electroliză	13,0	19,0
Instalație de clor	8,0	8,0
Depozitare leșie	1,5	—
Evaporare sodă	15,0	2,0
Purificare sodă	3,0	—
Depozitare sodă	3,0	4,0
Hidrogen	1,0	1,0
Utilități	16,0	13,0
Mercur	—	4,0
Recuperare mercur	—	7,0
Total investiție	65,0	63,0

Fabricarea industrială a metilolului

În cadrul combinatului de la Mazingarbe — Franța, aparținînd societății Cd. F. Chimie, a fost instalat un reactor original pentru producerea anuală a 3 000 t metilol (metilendimetileter). Produsul se obține din reacția catalitică a metanolului cu formaldehida, în prezența unui acid, de exemplu clorhidric, astfel:

$$HCHO + 2CH_3OH \longrightarrow (CH_3O)_2CH_2 + H_2O$$

Amestecul de reactanți este tratat în reactor în condiții determinate de timp și temperatură. Produsele de reacție, formate din metanol în exces și metilol, produs finit, sînt transportate spre vîrful reactorului, după care sînt separate prin distilare, metilolul fierbînd la 42°C, iar metanolul la 64,5°C. Produsul finit se depozitează, iar metanolul se recirculă în proces.

Reziduul de la baza reactorului, format din catalizator, apă, formaldehidă și metanol, este alimentat în a doua coloană de distilare suplimentară. Aici formaldehida reziduală reacționează pentru a da mai mult metilol, care împreună cu metanolul sînt returnate în proces la faza de separare.

Se afirmă că formaldehida este convertită în întregime la metilol.

Metilolul este un lichid incolor, cu punct de fierbere 42°C, fiind un excelent solvent, precum și un intermediar în diverse sinteze organice. De asemenea este folosit în industria de parfumuri, drept adeziv, precum și drept carburant special.

Țiței recuperat prin distilarea reziduurilor

Societatea italiană Snamprogetti a pus la punct un procedeu nou de recuperare a petrolului brut, din reziduurile de la distilarea țițeiului, prin extracție în contracurent într-o coloană cu disc rotativ, utilizînd ca solvent propanul.

În această operație de dezasfaltare se folosesc ca solvenți de extracție hidrocarburi ușoare încălzite. În acest fel are loc precipitarea asfaltului și extracția hidrocarburilor petroliere ușoare, din reziduurile de la distilare.

Randamentul și caracteristicile țițeiului dezasfaltat depind de compoziția amestecului de solvent și de raportul-solvent/țiței.

Produsul rezultat este foarte vîscos și, datorită faptului că nu conține metale, poate fi folosit în unități catalitice cu pat fix.

Pe scurt, tehnologia constă în diluarea reziduurilor brute cu propan și încălzirea amestecului la temperatura de lucru, amestec ce este apoi alimentat în coloane de extracție cu disc rotativ. Extractul separat este condus într-o coloană de separare unde propanul este recuperat prin vaporizare. Țițeiul brut este apoi curățat complet de propan prin stripare într-o a doua coloană de distilare.

Rafinatul format din asfalt — propan, separat la baza coloanei de extracție, este transferat apoi într-un cuptor unde are loc vaporizarea propanului, care apoi este condensat și reciclat.

▲ ▲ ▲

· cooperare - dezvoltare

Lîngă Mexico City a fost dată în funcțiune o nouă instalație de anhidridă ftalică, mărindu-se astfel producția de la 5 000 t/an la 10 000 t/an. Valoarea investiției a fost de 6 mil. D M.
Engineering-ul pentru instalația, care aplică procedeul Heyden, a fost asigurat de Dawy-Powergas G.m.b.h — Köln care a urmărit atît realizarea, precum și punerea în funcțiune. Prima instalație, din cadrul aceluiași complex, a fost construită în 1970 în cooperare cu aceeași firmă.

★

De curînd a fost semnat, cu firma franceză Technip, contractul privind elaborarea engineering-ului și proiectelor pentru o mare rafinărie la Cap Sines lîngă Lisabona. Investițiile necesare pentru această unitate, una din cele mai mari rafinării în construcție pe continentul european, care va prelucra anual 10 mil. t petrol brut, sînt de 5 000 mil. escudos (200 mil. dolari). Contractul prevede pe lîngă realizarea fizică, livrarea unor numeroase repere pentru instalațiile de distilare, desulfurizare, reformare — care lucrează toate după procedeul UOP — și un depozit cu o capacitate de 2,8 mil. m^3 din care 15 cisterne de petrol brut de 100 000 m^3 fiecare, cu echipamentul adiacent.
Noul complex, care va dubla capacitatea de producție a Portugaliei, va intra în producție în 1976.

★

Shell Nederland Chemie a obținut aprobarea pentru construcția, în zona rafinăriei de la Pernis lîngă Rotterdam, a unei instalații de difenilolpropan (DPP).
Instalația va avea o capacitate de 60 000 t/an și va intra în funcțiune în 1976. Planul pentru construcție a fost elaborat încă din 1971 dar a fost amînat în urma reducerii fondurilor de investiție. Instalația va lucra după o variantă îmbunătățită a procedeului Shell — S.U.A., aplicată în fabricile din Houston — Texas și Stanlow — Anglia. Ca materie primă se vor utiliza fenolul și acetona produse în cadrul aceluiași complex.

★

Irakul va construi în cooperare cu diferite firme japoneze o serie de combinate petrochimice, a căror valoare se ridică la peste 1 miliard dolari. În schimbul creditului acordat, Irakul va garanta livrarea de petrol către Japonia. Astfel, la Basra se va realiza un complex petrochimic care va fi gata în 1978 și va produce anual 140 mii t etilenă cu diferite instalații pentru prelucrarea în continuare a acesteia, o rafinărie cu o capacitate de 10 mil. t/an petrol brut, un combinat de îngrășăminte chimice cu o producție zilnică de 800 t NH_3 și 1 300 t uree, o fabrică de ciment și alta de alumină.

★

Producția de stirol a Argentinei va crește de la 16 000 t/an la 50 000 t/an prin intrarea în funcțiune a instalației de la San Lorenzo (Santa Fé). Engineering-ul și darea în funcțiune este asigurată de societatea Badger, după al cărui procedeu urmează să și lucreze.

★

Firma VEB Chemische Werke Buna din R.D. Germană va construi, prin cooperare cu întreprinderea austriacă VÖEST, o fabrică pentru producerea oxidului de etilenă cu o capacitate anuală de 100 000 t. Aceasta va fi amplasată în cadrul combinatului „Otto Grotewohl" de lîngă Leipzig. Valoarea contractului este de 1 miliard shilingi.
Instalația va lucra după procedeul vest-german „Linde AG".

★

În Algeria la Arzew, Sonatrach construiește, în colaborare cu un consorțiu internațional de care răspunde firma Sybetra, o mare instalație pentru lichefierea gazelor naturale. În prima etapă, capacitatea de lichefiere va fi de 15 500 mil. m^3/an, investițiile ridicîndu-se la 3 700 mil. franci.
Circa 20% din utilajele necesare vor fi livrate de Creusot — Loire — Franța.

★

Pe baza unui contract semnat de Assam Ind.—India cu firma niponă Mitsubishi Gas, aceasta din urmă va construi la Assam un complex chimic care va produce anual 7 000 t metanol, 12 000 t formaldehidă și 12 000 t rășini ureoformaldehidice.
Valoarea investiției este apreciată la 90 mil. rupii. Exploatarea se va face de către o societate mixtă, în care partea niponă participă cu un capital de 30 mil. rupii, restul de 60 mil. rupii revenind societății indiene.

★

Banca generală a Portugaliei va aloca 2 000 mil. escudos pentru a ajuta finanțarea complexului industrial de la Sines. Din acestea circa 660 mil. vor fi cheltuite în cursul anului 1975.
Complexul, unul dintre cele mai mari din țară, cuprinde o rafinărie, mai multe instalații petrochimice, unități de îngrășăminte, precum și o serie de amenajări portuare.

★

În regiunea Alberta, Canada, este în construcție o instalație prototip pentru recuperarea heliului conținut în gazele naturale din această provincie. Concentrația în heliu a gazelor naturale este de 0,05—0,2%. Investițiile sînt evaluate la 300 000 dolari. Fabrica va prelucra zilnic între anii 1975—77, circa 57 000 m^3 gaz natural, aplicînd tehnica difuziunii gazoase. Pe baza datelor obținute se va trece la realizarea unei instalații mai mari. Prețul de cost al heliului de 1,3 dolari/m^3, care se presupune că va crește în continuare, face economică extragerea comercială a acestuia.

★

Societatea tunisiană de îngrășăminte SIAPE construiește pe bază de contract, în cadrul complexului de la Sfax, o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate zilnică de 750 t.
Tehnologia aparține societății Monsanto iar proiectarea, construcția și darea în funcțiune — firmelor Spie Battingnolles și de Nora.
Intrarea în producție va avea loc în anul 1977.

★

La sfîrșitul anului 1974 a început construcția la Guyana — Puerto Rico a unei fabrici, cu unități Parex și Isomar, capabilă să producă anual 213 200 t paraxilen de puritate 99,5%. Instalația va lucra după procedeul UOP și este prevăzută cu echipamentul necesar recuperării hidrogenului.
Darea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1977. Produsul finit va fi utilizat la fabricarea fibrelor poliesterice.

★

La sfîrșitul anului 1974 a început construcția, în cadrul combinatului de la Germiston — Africa de Sud, a primei instalații de acest fel, de purificare și lichefiere a heliului extras din gazele bogate în heliu descoperite în regiunea aurifera Orange Free State. O dată cu intrarea în producție a acestei instalații care costă 300 000 lire, se va satisface în întregime necesarul intern de heliu.

★

Societatea Copĕe Rust construiește la Amiens — Franța o instalație pentru producerea L-lisinei. Contractul prevede proiectarea, engineering-ul, construirea și asistența tehnică la punerea în funcțiune.
L-lisina folosită ca aditiv în hrana animalelor se va fabrica printr-un procedeu de fermentație a 30 000 t/an melasă din sfeclă de zahăr, rezultînd 5 000 t/an produs finit. Costul investițiilor se ridică la 25 mil. dolari. Intrarea în funcțiune va avea loc în a doua jumătate a anului 1975.
Noua fabrică include următoarele secții:

- fermentare;
- separarea lisinei din produsele de fermentație;
- tratarea subproduselor;
- depozite de materii prime și produs finit.

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Vîrfurile pe curbele de sarcină anodică în oxidarea peliculelor formate prin chimiosorbție. În timpul oxidării peliculelor chimiosorbite (formaldehidă, metanol) pot apărea vîrfuri pe curbele de sarcină. Aceste vîrfuri dispar pe măsura scăderii gradului de acoperire a suprafețelor, precum și în medii de acid clorhidric cu un conținut redus de cloruri. În cazul unor grade mari de acoperire, molecula de apă, care se apropie de suprafață este împiedicată steric, și în consecință va fi necesară o cantitate suplimentară de energie pentru a iniția reacția de oxidare. Ca urmare, apare pe curbă un vîrf de sarcină.

Sidhesuaran, P., Indian Journ. Chem., **12**, iul. 1974, p. 741—747.

Cinetica de difuziune în procesul de dizolvare a sistemelor monodisperse formate din două săruri simple și o sare dublă, rezultată din reacția dintre sărurile simple. S-a elaborat un sistem de ecuații diferențiale aplicabil pentru calculul cineticii de difuziune a procesului de dizolvare a sistemelor monodisperse, constituite din două săruri anorganice simple și o sare dublă, rezultată din reacția dintre primele două. Luînd drept exemplu cinetica de dizolvare a sistemului $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O + (NH_4)_2\ SO_4 + NaNH_4 \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$, s-a demonstrat că ecuațiile teoretice deduse de autori sînt în concordanță cudatele experimentale.

Axelrud, G. A., Karalciuc, V. E., Ribacek, B. N., și Gudi, O. T., Izv. Vîșșih Ucebn, Zavadenie, Him, i Him. Tehnol., **17**, nr. 10, oct. 1974, p. 1528—1531.

Un model matematic aproximativ pentru determinarea cineticii de leșiere a bauxitelor monohidratate. A fost dedusă o ecuație care permite determinarea vitezei globale de leșiere a bauxitelor monohidratate prin procedeul Bayer. Folosind această ecuație și datele experimentale, s-au stabilit parametrii necesari pentru deducerea ecuației generale a cineticii de leșiere a bauxitelor. Verificarea ecuațiilor obținute în condițiile procesului industrial a demonstrat aplicabilitatea acestora pentru proiectarea și optimizarea instalațiilor productive de obținere a aluminei din bauxite prin procedeul Bayer.

Turinski, Z. M., Malț, N. S. și Verbov, L. F., J. Prikl. Him., **47**, nr. 10, oct. 1974, p. 2246—2250.

Problema evaluării parametrilor la măsurători cinetice în cazul oxidării parțiale a *o*-xilenului. Problema determinării parametrilor modelelor matematice se rezolvă în practică prin aplicarea metodei celor mai mici pătrate. Problematica generală este, însă, destul de complicată. Experiența acumulată referitoare la criteriile de apreciere au fost demonstrate în cazul oxidării *o*-xilenului pe catalizator de pentaoxid de vanadiu. S-a dovedit că principiul Maximum-Likchood este cea mai bună metodă de determinare a parametrilor.

Nowak, M. și Flock, W., Chem. Tech. (Berlin), **26**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 683—684.

Calculul porozității optime a catalizatorilor obținuți prin presare. Pe baza analizei unor date experimentale, a fost stabilită ecuația care descrie corelația dintre porozitatea și valoarea razei medii a porilor în cazul catalizatorilor sub formă de tablete, obținuți prin presare. Ecuația poate fi utilizată pentru determinarea structurii optime a catalizatorilor. Se dă un exemplu de calcul, cu referire la catalizatorii pe bază de nichel, folosiți în reacția de hidrurare a bioxidului de carbon.

Reșetov, V. A. și Joffe, I. I., J. Prikl. Him., **47**, nr. 10, oct. 1974, p. 2187—2192.

Complecșii rodiului cu indigosulfoacizii și proprietățile lor catalitice. Coloranții organici, care au o tendință accentuată pentru reacții de oxido-reducere, pot fi utilizați drept liganzi în catalizatorii pe bază de complecși metalici. În vederea obținerii unor noi catalizatori, autorii au sintetizat complecși ai rodiului cu indigosulfoacizii și au stabilit că aceștia pot servi pentru producerea unor noi sortimente de catalizatori eterogeni, indicați, în special, pentru procesele de hidroformilare și carbonilare a olefinelor.

Avilov, V. A., Cepaikin, E. G. și Hidekel, M. L., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 11, noiemb. 1974, p. 2559—2564.

Influența compoziției sistemului $NiO—SiO_2—Al_2O_3$ asupra proprietăților catalitice ale acestuia în reacțiile de oligomerizare a etenei și izobutenei. S-a stabilit că sistemul $Ni—SiO_2$ prezintă caracteristici catalitice față de reacția de dimerizare a C_2H_4, în urma introducerii în sistem a Al_2O_3. În prezența unei cantități de 1,9% Al_2O_3, activitatea sistemului crește sensibil, atingînd un maximum la 5,7% Al_2O_3. Au fost stabilite condițiile în care catalizatorul are o eficiență maximă în procesele de conversie a C_2H_4 și $i—C_4H_8$.

Lapidus, A. L., Slinkin, A. A., Rudakova, L. N., Mișenkova, T. N., Loktev, M. I., Papko, T. S., și Eidus, I. T., Izv. Acad. Nauc S.S.S.R., Ser. Him., nr. 9, sept. 1974, p. 1956—1961.

Modelarea prin chimia cuantică a izomerizării olefinelor, I. Calculul stărilor intermediare în sistemul butenă — (HO—Al—O). În vederea modelării prin chimia cuantică a diferitelor mecanisme de izomerizare a butenei, cu ajutorul clusterului (O—Al—OH) a fost modelată suprafața catalizatorului de oxid de aluminiu. Energia electronilor și distribuția sarcinilor parțiale în cele trei stări intermediare: asociativă-carbani-ionică, disociativă carbanionică și disociativă carbanionică au fost calculate cu ajutorul metodei E.H.T. Rezultatele se discută în lumina particularităților individuale ale mecanismelor de izomerizare, ținîndu-se seamă de datele experimentale.

Gagarin, S. G., Zaharian, R. Z., Zhidomirov, G. M., și Gati, Gy., Magy. Kem. Folyóirat, **80**, nr. 407, sept. 1974, p. 407—411.

Disproporționarea propenei cu catalizator oxid de molibden pe suport de alumină activată. Influența tratamentului preliminar cu hidrogen asupra activității catalitice. Unul dintre catalizatorii utilizați curent pentru disproporționarea propenei este oxidul de molibden pe suport de alumină activată. Autorii au arătat influența hidrogenului asupra unui asemenea catalizator (10% gr. MoO_3), luînd drept criteriu de variație a activității catalitice produsele de polimerizare depuse pe suprafața catalizatorului. Pretratamentul cu hidrogen s-a făcut la diferite temperaturi, timp de două ore, urmărindu-se dezactivarea catalizatorului la diverse temperaturi de disproporționare a propenei. Se conclude că formarea polimerilor determină o dezactivare a catalizatorului și se sugerează mecanismul formării acestor compuși.

Fortina, L., Maggiore, R., Schembari, G., Solarino, L. și Toscano, G., Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 9, sept. 1974, p. 610—617.

Obținerea acidului adipic într-o singură treaptă. Cercetările efectuate în vederea obținerii acidului adipic prin oxidarea cu aer a ciclohexanului în fază lichidă au dus la realizarea unui nou catalizator și la îmbunătățirea randamentului de conversie.
Noul tip de catalizator diferă de catalizatorul clasic pe bază de cobalt, prin faptul că este menținut în stare de CoIII, iar concentrația este de 100—1000 ori mai mare.
El este eficace și la oxidarea altor ciclohexani.

Tanaka, K., Chemtech, sept. 1974, p. 555—559.

INGINERIE CHIMICĂ

Talere Perform-Kontakt, o nouă dezvoltare în transferul de masă şi de căldură. Se prezintă caracteristicile operaţionale ale unui nou tip de taler pentru coloanele de distilare, mai avantajos decît talerele-sită sau talerele cu clopoţei. Un asemenea taler poate separa la aceeaşi pierdere de presiune o cantitate de vapori cu 30—40% mai mare decît talerele clasice. Aceste performanţe se datoresc eliminării complete a gradientului în fază lichidă, antrenării eficiente a fazei de vapori şi transferului funcţiei de separare din faza de spumă în faza de picături.
Talerele Perform-Kontakt pot fi folosite în procesele de rectificare atmosferică şi la presiune, la un raport vapori: lichid de 40—100%, în procesele de fracţionare fină, în distilarea în vid, la densităţi de stropire de pînă la 2—3 $m^3/m^2.h$, în procese de absorbţie a gazelor în lichide şi în transferul direct de căldură.

Raskop, F., Chem. Engr., CMEROG, nr. 291, noiemb. 197 p. 709—711.

Factorul de mărire în absorbţie cu reacţie chimică instantanee, ireversibilă, la viteze mari de transfer de masă. Reacţia dintre un gaz absorbit şi un reactiv în fază lichidă se efectuează cu un transfer de masă mai mare decît în cazul unei absorbţii pur fizice. Pe baza teoriei filmului, a fost studiată influenţa termenului convectiv asupra factorului de mărire la absorbţie, care se produce concomitent cu o reacţie instantanee şi ireversibilă. Se arată că influenţa părţii convective a fluxului de masă asupra factorului de mărire nu trebuie neglijat la concentraţii mai mari. Transferul de masă prin convecţie, în mod obişnuit, reduce, dar uneori poate face să crească factorul de mărire, funcţie de stoichiometria reacţiei.

Stepanek, J. B. şi Shilimkan, R. V., Trans. Instn. Chem. Engrs., **52**, nr. 4, oct. 1974, p. 313—316.

Ridicarea bulelor de gaz în straturi fluidizate cu lichid. Mişcarea unei bule de gaz într-un strat fluidizat cu lichid nu diferă, în principiu, de mişcarea unei bule de gaz într-un lichid, deşi originea forţelor de inerţie şi de viscozitate care întîrzie mişcarea pot fi diferite.
Pentru măsurarea vitezei de ridicare a unor bule de gaz, cu diametre între 5 şi 25 mm, s-au injectat bule de aer în straturi fluidizate cu apă avînd diametrul interior de 22,9 mm. Înălţimea stratului expandat a variat între 1,0 şi 1,8 m peste placa distribuitoare de lichid. S-au efectuat experienţe cu două dimensiuni de nisip (diametrele nominale 500 şi 1000 μm). Prin analogie cu vitezele de ridicare a unor bule sferice prin lichide vîscoase, corelate printr-o relaţie, şi din datele obţinute, cu aceeaşi relaţie, pentru bule similare în straturi fluidizate cu lichid, se sugerează că mişcarea bulelor ar putea fi considerată relativă faţă de lichidul fluidizat. În modul acesta, s-a putut calcula o viscozitate aparentă a stratului. Ea variază între 2 şi 22 poise, în funcţie de mărimea particulelor şi expansiunea stratului.

Darton, R. C. şi Harison, D., Trans. Instn. Chem. Engrs., **52**, nr. 4, oct. 1974, p. 301—306.

Determinarea pierderilor de presiune în medii filtrante. Pentru caracterizarea unui mediu filtrant sînt necesare date privind acţiunea de separare, precum şi proprietăţile hidrodinamice. La modelarea proceselor de filtrare, însă, sînt neglijate pierderile de presiune la străbaterea mediului filtrant. Neglijarea acestui aspect poate duce la erori, în special, în cazul filtrării unor suspensii vîscoase. Pe baza rezultatelor unor cercetări asupra structurii şi diametrelor porilor unor ţesături filtrante, au fost propuse metode pentru calcularea pierderilor de presiune. Aceste metode se bazează pe parametrii porilor ţesăturii şi pe caracteristicile fazei fluide. Ele permit stabilirea structurilor optime ale ţesăturilor filtrante.

Berndt, R., Heidonreich, E. şi Tittel, R., Chem. Tech. (Berlin) **26**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 692—693.

Nomogramă pentru calculul vitezelor de transport în suspensii solide/apă. Autorul prezintă o metodă comodă de calcul al vitezelor de transport al suspensiilor apoase de nisip, cenuşă şi var prin conducte orizontale. Simplitatea calculului nomografic faţă de calculul prin formulele clasice este ilustrată pe un exemplu practic.

Zanker, A., Chem. Engr., CMERA **9**, nr. 291, noiemb. 1974, p. 727—728

Măsurarea coeficienţilor de difuziune prin cromatografie în fază gazoasă. Pentru uzul inginerilor chimişti, autorii trec în revistă şi analizează gradul de certitudine a datelor publicate în acest domeniu pînă în prezent şi discută rezultatele noi în legătură cu influenţa geometriei moleculare asupra coeficientului de difuziune. Metoda cromatografică este foarte comodă, prin faptul că permite executarea determinărilor într-o gamă largă de temperaturi şi de presiuni, fără a necesita modificări radicale; ea permite şi determinarea celui de-al doilea coeficient virial. Fiind vorba de măsurători în condiţii dinamice, metoda este foarte rapidă şi în acelaşi timp, ea permite determinarea comportării lichidelor cu punct de fierbere ridicat.

Grushka, E. şi Maynard, V. R., Chemtech, sept. 1974, p. 560—565.

Efectul termic în procesul de distilare a lichidelor sub punctul lor de fierbere. Se demonstrează că prin aplicarea procedeului de distilare a lichidelor mai jos de punctul de fierbere al acestora (prin mărirea suprafeţei de evaporare), se pot realiza instalaţii industriale de evaporare cu un gabarit cu mult mai redus decît al celor actuale. A fost dedusă ecuaţia care caracterizează consumul de energie al procesului.

E. T. Gorodeţki şi Klius, I. P., Izv. Vissih Ucebn Zavadenii, Him. Him. Tehnol., **17**, nr. 10, oct. 1974, p. 1573—1576.

CHIMIE ANORGANICĂ

Viteza de sinterizare a oxidului de aluminiu activ. Oxidul de aluminiu, modificarea γ, utilizat drept absorbant şi suport pentru catalizatori, îşi pierde activitatea la temperaturi ridicate. S-a stabilit că, la temperaturi de pînă la 800°C, dezactivarea γ-Al_2O_3 datorită proceselor de sinterizare este neglijabilă. În schimb, la temperaturi de peste 1 000°C, dezactivarea decurge repede, în urma sinterizării particulelor, proces care progresează proporţional cu prelungirea duratei tratamentului termic. Sinterizarea γ-Al_2O_3 reprezintă un proces predominant de suprafaţă.

Katobaşvili, I. G., Kurkova, N. S., Safonova, V. F. şi Buhtenko, O. V., J. Pricl. Him., **47**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 2397—2400.

Variaţia structurii poroase a oxidului de magneziu în funcţie de procedeul de obţinere a acestuia. S-a stabilit că structura poroasă a MgO obţinut prin diferite procedee [deshidratarea $Mg(OH)_2$ şi arderea Mg metalic] diferă în mod substanţial. Oxidul de magneziu rezultat din deshidratare termică prezintă o porozitate intermediară, cu predominarea porilor cu raza echivalentă de 25 Å. Oxizii obţinuţi prin arderea magneziului metalic în aer sau în arc electric prezintă o porozitate globală foarte ridicată, datorită prezenţei macroporilor cu raza echivalentă de peste 10 000 Å.

Malinski, E. N., Beloţerkovskaia, N. G. şi Dobîcin, D. P. J. Prikl. Him., **47**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 2401—2403.

Cercetarea procesului de oxidare a PCl_3. S-a cercetat procesul de oxidare a triclorurii de fosfor în intervalul temperaturilor cuprinse între 100 şi 700°C, la un raport molar PCl_3: O_2 = 1: (0,25—3,5) şi la diferite durate de menţinere a amestecului în zona de reacţie. S-au stabilit următoarele condiţii de lucru optime: temperatura 600°C, raportul molar PCl_3:O_2 stoichiometric, timpul de contact 20—25 s. S-a constatat că, la anumite valori ale raportului PCl_3:O_2, amestecul de reacţie devine explozibil şi s-au stabilit limitele între care procesul se poate efectua fără pericol de explozie.

Vorobiev, N. I., Pecikovski, V. V., Ptaşkova, P. V. şi Martîncik, S. P., Neorg. Materiali, **10**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 2039—2042.

Separarea microcromatografică a elementelor pămînturilor rare. Au fost investigate condiţiile optime pentru separarea elementelor rare în sistemul anioniţi-soluţieapoasă-metanolică de azotaţi.

S-a făcut uz de tehnica eluției în gradient. S-a definitivat sistemul amestec pentru realizarea gradientului optim de concentrație, calculîndu-se parametrii acestuia. S-a urmărit deplasarea vîrfurilor de absorbție în partea de jos a coloanei și s-a dedus o relație simplă pentru calculul locului vîrfului de eluție.
Se descrie o metodă simplă și rapidă de determinare a coeficienților de distribuție cu ajutorul tehnicii eluției în gradient.
Molnár, F., Horváth, A. și Halkin, V. A., Magy. Kém. Folyóirat, **80**, nr. 501, oct.—noiemb. 1974, p. 474—481.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Descoperirea defectelor din monocristalele de germaniu cu ajutorul unui reactiv de atac. S-a stabilit că prelucrarea germaniului monocristalin prin șlefuire duce la apariția unor defecte structurale superficiale, în urma apariției dislocațiilor și a zonei de deformări elastice. Stratul superficial, deteriorat prin șlefuire, cuprinde patru zone: zona deformărilor în relief (2,5—4 μ), zona de fisurare (23—30 μ), zona cu dislocații (39—45 μ) și zona deformărilor elastice (80—130 μ). Reactivul chimic de atac, folosit pentru scoaterea în evidență a defectelor, are compoziția: 10 ml HF de 37% + 10 ml HNO_3 de 70% + 10 ml acid acetic glacial + 1 ml $AgNO_3$ de 10%. Temperatura optimă de atac este de 60°C.
Ugai, I. A., Kiricenko, I. V. și Kurbanov, K. R., Neorg. Materiali, **10**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 1921—1925.

Depunerea chimică a peliculelor CO-Fe-P. S-au cercetat compoziția și viteza de depunere a peliculelor de Co-Fe-P din soluții apoase. S-a stabilit că mărirea concentrației ionilor de Fe^{2+} în soluție duce la o scădere aproape liniară a vitezei de depunere. Au fost obținute pelicule cu un conținut de pînă la 50% Fe. În pelicule cu un conținut de pînă la 4%Fe au fost identificate două faze cristaline, cu structura α-și ß-Co. În peliculele care conțin 4—9%Fe a fost identificată faza cubică α-Fe.
Ivanovskaia, M. I., Sviridov, V. V. și Braniţki, G. A., Neorg. Materiali, **10**, nr. **10**, oct. 1974, p. 1757—1760.

Monocristale de Cu_2Se cu compoziție stoichiometrică. S-a constatat că în cristalele de Cu_2Se are loc o deplasare a compoziției stoichiometrice, în sensul creșterii conținutului de Se. Se demonstrează că nu este posibilă obținerea unor cristale de Cu_2Se cu compoziția stoichiometrică prin metode obișnuite, în vid sau în atmosferă de argon. A fost pusă la punct o nouă metodă de obținere a monocristalelor de Cu_2Se în atmosferă de cupru. S-au determinat caracteristicile fizice ale monocristalelor de Cu_2Se.
Sorokin, G. P., Idricean, G. Z., Sorokina, Z. M. și Kaptari, L. P., Neorg. Materiali, **10**, nr. 10, 1974, p. 1791—1795.

Obținerea și caracteristicile peliculelor subțiri de $Sb_2Te_xS_y$. Peliculele subțiri din calcogenuri de antimoniu au o largă utilizare drept elemente fotosensibile. S-a cercetat sinteza $Sb_2Te_xS_y$ (în care $x = 0{,}3$; 0,6; 0,9; 1,5; 2,4, iar $y = 3 - x$), pornind de la Sb_2S_3 și Sb_2Te_3.
S-a constatat că, în decursul procesului de sinteză, are loc descompunerea Sb_2Te_3, cu schimbarea raportului dintre componente în produsul finit, pe măsură ce avansează descompunerea. La valori $x \leqslant 0{,}6$, practic nu mai are loc descompunerea Sb_2Te_3. S-a stabilit că rezistivitatea peliculelor de $Sb_2Te_xS_y$ scade de circa 10^7 ori cu creșterea conținutului de telur în produsul finit.
Orlov, I. F., Stanskaia, T. B. și Kurcevskaia, E. O., Neorg. Materiali, **10**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 1955—1959.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Influența unor adaosuri asupra formării tripolifosfatului de sodiu. S-a stabilit că adaosurile de NH_4NO_3, $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, NH_4F și NaF exercită un efect de inhibare asupra condensării tripolifosfatului de amoniu în etapa inițială. În decursul procesului ulterior de deshidratare, azotatul de amoniu se distruge, și formarea tripolifosfatului de sodiu are loc într-un interval termic mai restrîns, ceea ce favorizează frînarea reacțiilor secundare și duce la creșterea randamentului de obținere a tripolifosfatului de sodiu. Adaosurile de fluoruri și sulfați nu se descompun total prin încălzire pînă la 350° și frînează formarea tripolifosfatului în toate etapele. Pentru a favoriza obținerea unui tripolifosfat cu caracteristici superioare, este necesar ca acidul fosforic de extracție, folosit drept materie primă, să fie în prealabil purificat de impuritățile de fluoruri și sulfați.
Zotova, K. S., Panidi, E. V., Portnova, N. L., Soklakov, A. I., Tavrovskaia, A. I. și Elentuh, R. A., Neorg. Materiali, **10**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 2048—2051.

Relativ la formarea fosfinei în decursul procesului industrial de obținere a fosforului. În procesul de obținere a fosforului, gazele de reacție evacuate din cuptor sînt supuse întîi la desprăfuire în filtre electrice, iar apoi sînt trimise la condensare, prin stropire cu apă. Cercetarea compoziției chimice a gazelor a arătat că în toate etapele procesului apare PH_3 (fosfina), rezultată prin reacția dintre fosforul elementar și hidrogen, în cîmpul electric din filtre. Reacția decurge prin intermediul centrilor activi, care iau naștere în urma ionizării moleculelor de P_4 și H_2. Viteza reacției de formare a PH_3 este condiționată de viteza de descompunere în atomi a moleculelor de P_4 și H_2.
Erșov, V. A., Smirnova, N. A. și Nikolaeva, I. A., J. Prikl. Him., **47**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 2385—2389.

Noi dezvoltări în domeniul substanțelor și metalelor dure. Lucrarea reprezintă un comentariu asupra ultimelor realizări în domeniul substanțelor dure. Sînt discutate substanțele dure obținute prin procedeul băii cu metal auxiliar (carburi, siliciuri și boruri), sisteme de carburi și anumite metale dure, carburi ultrafine, sisteme carbură-nitrură-oxid etc. Importanță tehnică a dobîndit recent acoperirea unor metale dure cu straturi de o carbură și, în special, de o nitrură, ca și introducerea carburilor la obținerea unor metale refractare. Studiul folosirii de carburi metalice la fabricarea unor oțeluri rapide a dus la rezultate deosebite. Prin combinarea unor elemente cu mase atomice mici (B, SI, C, N), s-au realizat substanțe dure cu calități speciale.
Sînt indicate și anumite noutăți tehnologice din domeniul metalelor dure.
Kieffer, R. și Ettmayer, P. Chem.-Ing.-Tech., **46**, nr. 20, oct. 1974, p. 843—852.

INGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Studiul sistemului $K_2CO_3-K_2HPO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$. Prin metodele vizuală și politermică s-au cercetat trei secțiuni suplimentare ale sistemului cuaternar carbonat de potasiu-fosfat acid de potasiu-carbamidă-apă, în intervalul temperaturilor cuprinse între —40,7 și +80°C. A fost trasată izoterma de solubilitate a sistemului cuaternar la 0°C. Diagramele trasate pot servi drept bază teoretică pentru elaborarea unei scheme tehnologice de obținere a îngrășămintelor lichide complexe din sistemul cercetat.
Velikanova, L. V., și Bergman, A. G., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol. **17**, nr. 10, oct. 1974, p. 1513—1516.

CHIMIE ORGANICĂ

Piroliza acetamidei. Amidele au o largă utilizare drept materii prime pentru obținerea nitrililor. S-a demonstrat că prin piroliza acetamidei, efectuată la o temperatură de 218 ± 2°C, în faza inițială a procesului se obțin, în afară de diacetamidă, acidul acetic și acetonitrilul, în raport de 1:1, valoarea acestui raport micșorîndu-se pe măsură ce avansează reacția. Se propune o schemă a modului de desfășurare a procesului de piroliză a acetamidei, care cuprinde următoarele etape principale: procesul reversibil de autocondensare a acetamidei cu formare de diacetamidă și amoniac; transformarea diacetamidei în acetonitril și

acid acetic; reacţia amoniacului cu acidul acetic; deshidratarea acetatului de amoniu pînă la acetamidă.

Zilberman, E. N., Spaskaia, R. I., Mileakov, B. N. şi Sciukina, G. G., J. Prikl. Him., **47**, nr. 10. oct. 1974, p. 2293—2296.

Complecşi cristalini ai trianhidridei melitice cu hidrocarburi aromatice polinucleare. Trianhidrida metilică formează cu uşurinţă complecşi prin transfer de sarcină cu hidrocarburi aromatice polinucleare. După o metodă aplicată pentru prepararea unor complecşi prin transfer de sarcină a dianhidridei piromelitice autorii au sintetizat complecşi prin transfer de sarcină a trianhidridei melitice cu hidrocarburi aromatice polinucleare, în raport stoichiometric 1:1. Aceşti complecşi au fost caracterizaţi prin spectroscopie în UV, în vizibil şi în I.R, precum şi prin analiză termodiferenţială. Frecvenţele mai mici din benzile de absorbţie în regiunea vizibilă, comparativ cu frecvenţele complecşilor dianhidridei piromelitice, sugerează o interacţiune de transfer de sarcină mai intensă între partenerii complecşilor. La concluzii similare au dus şi deplasările spre înaltă frecvenţă observate în benzile spectrelor în IR datorate vibraţiilor la legăturile C—H din hidrocarburi aromatice. Majoritatea complecşilor se descompun la peste 320°C. Cei proveniţi din hidrocarburi uşor sublimabile se descompun la temperaturi mai scăzute decît trianhidrida melitică, dar superioare temperaturii de sublimare a hidrocarburii componente. Unii complecşi se topesc fără descompunere.

Casellato, F., Casu, B., Veechi, C. şi Girelli, A., Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 9, sept. 1974, p. 603—609.

Acizii dialchilfosfinobenzoici şi unii derivaţi ai acestora. Au fost sintetizaţi acizii *m*- şi *p*-dietil- şi diizopropilfosfinilbenzoici şi esterii lor etilici, folosind reacţia de oxidare a oxizilor de dialchiltolilfosfine cu permanganat de potasiu, urmată de esterificarea acizilor formaţi. Prin reducerea esterilor acizilor dialchilfosfinilbenzoici cu $HSiCl_3$ s-au sintetizat esterii acizilor dialchilfosfinobenzoici. Se indică modul de lucru pentru o serie de compuşi din categoriile arătate şi se dau principalele caracteristici ale acestora.

Malahova, P. O., Tvetkov, E. N., Petrovski, P. V., Okulevici, P. O. şi Kabacinik, M. I., Izv. Acad. Nauc S.S.S.R., Ser. Him., nr. 9, sept. 1974, p. 2083—2090.

Sinteza şi proprietăţile 2-ß-carbometoxietil)-3-R-chinazolonelor-4. Se ştie că 2,3-derivaţii chinazolonei-4 posedă o importantă activitate biologică. În vederea sintetizării unor noi medicamente, s-a cercetat reacţia dintre 2-ß-carbometoxietil)-3,1,4-benzoxazonă şi aminele terţiare. S-a stabilit că, în funcţie de condiţiile de efectuare a reacţiei, se pot obţine fie aril(alchil)-amidele acidului N-(ß-carbometoxipropionil)antranilic, fie 2-(ß-carbometoxietil)-3-R-derivaţi ai chinazolonei-4. Se indică metoda de lucru.

Kojevnikov, I. V., Izv. Visşih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **17**, nr. 10, oct. 1974, p. 1541—1543.

MEDICAMENTE

Sinteza şi farmacologia unui nou derivat al benzodiazepinei: 1-metil-5-(*o*-fluorfenil)-7-clor-1,3-dihidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-onă (ID-540)· 1,4-Benzodiazepinele, cum sînt clordiazepoxid, diazepam, oxazepam şi nitrazepam, sînt utilizate curent drept medicamente sedative. După un proces nou, a mai fost sintetizată o serie de compuşi ai benzodiazepinelor. Dintre aceştia, 1-metil-5 (*o*-fluorfenil)-7-clor-1,3-dihidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-ona (ID-540) s-a dovedit a avea cea mai bună acţiune antidepresivă. Ea a fost obţinută din 5-clor-3-(*o*-fluorfenil-1-metilindol-2-carbonitril, printr-un proces în trei etape, a cărui descriere şi schemă se indică. Au fost efectuate teste farmacologice cu privire la efectele lui asupra sistemului nervos central şi la toxicitatea lui acută. Rezultatele obţinute sînt discutate.

Asami, Y., Otsuka, M., Hirohashi, T. Inaba, S. şi Yamamoto, H., Arzneim.-Forsch, (Drug Res.), **24**, nr. 10. oct. 1974, p. 1563—1568.

7-Nitro-8-aciloxichinoline cu activitate antimicrobiană şi antifungală. 5-Nitro-8-hidroxichinolina manifestă activitate antibacteriană şi antifungală superioară 8-hidroxichinolinei. Autorii, observînd că şi 7-nitro-8-hidroxichinolina are activitate antibacteriană şi antifungală comparabilă cu cea a 5-nitro-8-hidroxichinolinei, au extins cercetările asupra unor esteri ai 7-nitro-8-hidroxichinolinei, în vederea micşorării toxicităţii şi a creşterii solubilităţii în grăsimi. Ei au sintetizat o serie de asemenea compuşi, care au fost caracterizaţi şi testaţi în privinţa activităţii lor antimicrobiene şi antifungale. La toţi aceşti compuşi s-a cercetat şi stabilitatea pe Carbomax 200, la 60°C, timp de patru ore.

Massarani, E., Nardi, D., Tajana, A., Leonardi, A. şi Degen, I., Arzneim.-Forsch. (Drug Res.). **24**, nr. 10, oct. 1974, p. 1545, 1 950.

COLORANŢI

Cercetări asupra coloranţilor cationici pentru fibre acrilice. III. Coloranţi cationici derivaţi de la 3-aminopiridină şi de la 2- (*p*-amino)fenilpiridină. Afinitatea coloranţilor cationici pentru fibrele poliacrilonitrilice, cel mai important factor care influenţează difuziunea şi migrarea colorantului în fibră, variază cu constituţia chimică a colorantului. În cadrul studiului privind comportarea diferiţilor coloranţi cationici asupra fibrelor acrilice, autorii au sintetizat coloranţi cationici monoazoici prin cuplarea sărurilor de diazoniu ale 3-aminopiridinei şi 2-(*p*-amino)fenilpiridinei cu diverse aniline N,N-substituite, urmată de cuaternizarea coloranţilor obţinuţi cu iodură de metil.

Coloranţilor sintetizaţi le-au fost determinate caracteristicile fizice şi chimice, precum şi comportarea tinctorială pe Leacril 16. Rezultatele obţinute au fost discutate prin confruntare cu comportarea unor coloranţi din seria tiazolică şi benztiazolică.

Alberti, G., Cerniani, A. şi Sen, G., Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 9, sept. 1974, p. 600—602.

ANTIDĂUNĂTORI

Fotochimia N- (α-triclormetil-*p*-metoxibenzil)-*p*-metoxianilină N-(α-Triclormetil-*p*-metoxibenzil)-*p*-metoxianilina este un insecticid cu activitate superioară DDT-ului. Scopul studiului efectuat a constat în elucidarea produselor degradării lui fotochimice în medii similare celor din natură şi în compararea acestor produse cu cele rezultate la degradarea într-un ecosistem model. S-au identificat în apă, ca produs major al fotolizei, N,2-dianisil-2-hidroxiacetamida, iar în unele cazuri şi anisaldehida, acidul anisic, anisidina, N,2-dianisil-2-oxoacetamida etc. În eter-apă, produsele principale de fotoliză au fost α,α-dicloracetofenona şi anisidina. Fotolizele au fost studiate şi în fază solidă, pe diferite plăci.

Miller, L. L., Nordblom, G. D. şi Yost, G. A., J. Agr. Food Chem. **22**, nr. 5, sept.—oct. 1974, p. 853—855.

Descompunerea fotochimică a trifluoralinului. Trifluoralinul, un ierbicid selectiv, cu compoziţia 2,6-dinitro-N,N-dipropil- α,α,α-trifluor-*p*-toluidină, se descompune cu uşurinţă în apă sau un amestec apă-metanol, sub influenţa luminii solare. Autorii au căutat să elucideze natura produselor de descompunere şi condiţiile procesului. Ei au identificat, în mediu slab acid, ca principal produs de descompunere, 2-amino-6-nitro- α, α, α-trifluor-*p*-toluidina, iar în mediu alcalin, 2-etil-7-nitro-5-trifluormetilbenzimidazolul. În orice condiţie apar şi 2,3-dihidroxi-2-etil-7-nitro-1-propil-5-trifluormetilbenzimidazol şi 2-etil-7-nitro-5-trifluormetilbenzimidazol-3-oxid, în cantităţi apreciabile, dar aceste substanţe sînt ulterior degradate.

Se propune mecanismul degradării fotochimice a trifluoralinului şi a produselor rezultate intermediar.

Leitis, E. şi Crosby, D. G., J. Agr. Food. Chem., **22**, nr. 5, sept.—oct. 1974, p. 842—848.

CHIMIE ANALITICĂ

Metode de analiza gazelor în analiza termică. După ce sînt schiţate principiile de aplicare a analizei gazelor, în diferitele ei variante, şi metodica cerce-

tărilor în acest domeniu, se prezintă posibilitățile rezultate prin aplicarea metodelor de analiza gazelor în analiza termică. Se insistă, în special, asupra obținerii de informații suplimentare care, în combinație cu cele obținute prin metodele uzuale, îmbunătățesc sensibil indicațiile acestora.
Ca exemplu practic de aplicare care să arate cum, fără cercetări suplimentare, din rezultatele obținute prin metode de analiza gazelor se pot trage concluzii sigure, se descrie descompunerea termică a halogenurilor de hexaaminocobalt (III) și a hexahidratului clorurii de crom (III), clasificarea reacțiilor de descompunere a hidraților oxalaților de metale și reacția clorurii de crom (III) cu apa.

K r u g, D., Chem-Tech. Berlin, **46**, nr. 20, oct. 1974, p. 839—842.

Hidrocarburi aromatice policiclice din mediul ambiant: izolare și caracterizare prin cromatografie, spectrometrie în vizibil, ultraviolet și de masă. Hidrocarburile există în natură într-o mare varietate structurală, provenind din surse diverse. Hidrocarburile aromatice polinucleare, provenite din soluri, sedimente recente și vechi sau probe din mediul înconjurător, se găsesc în concentrații mici și în prezență de materiale care pot fi extrase. Pentru izolarea lor se propune o tehnică alcătuită din filtrare prin gel, cromatografie de adsorbție și complexare prin transfer de sarcină. Concentratele de hidrocarburi aromatice sînt cercetate apoi prin spectrometrie în UV, în vizibil sau de masă. În modul acesta se poate realiza o separare și o recuperare a hidrocarburilor din amestecuri complexe și variate de componente (miligrame pînă la micrograme). Discuțiile sînt purtate pe baza rezultatelor obținute pe probe luate din mediul înconjurător. În continuare sînt prezentate analizele unor sedimente marine.

G i g e r, W. și B l u m e r, M., Anal. Chem. (London), **46**, nr. 12 oct. 1974, p 1663—1671.

Extracția metalelor nobile cu sulfuri organice. Pentru extracția metalelor nobile s-au utilizat sulfurile organice petroliere obținute prin distilarea petrolului la temperaturi cuprinse între 266 și 344°C, formate în cea mai mare parte din sulfuri mono-, bi- și triciclice. Au fost determinate condițiile de separare a aurului, platinei, paladiului și iridiului, pe baza reactivității diferite a acestor metale, aflate în soluție sub formă de complecși clorhidrici.

R a k o v s k i, E. E. și S t a r a j i ț k a i a, M. I., J. Anal. Him., **29**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 2094—2096.

Formarea combinațiilor complexe în sistemul titan (IV)-pirocatechină-2-metil-5-etilpiridină. Aplicînd metode spectrofotometrice, au fost studiate procesele de formare a complecșilor și de extracție în sistemul titan (IV)-pirocatechină-metiletilpiridină. Procesele se desfășoară cu formarea unei combinații de culoare galbenă, cu un raport $Ti:H_2Bz : MEP = 1 : 3 : 1$ sau $1 : 2 : 2$. Condițiile optime pentru formarea și extracția acestei combinații complexe sînt: $pH = 3{,}0—7{,}0$ și un exces de 300× de pirocatechină și metiletilpiridină. A fost determinat numărul de ioni de hidrogen eliberat ca urmare a formării acestei combinații complexe la $pH = 3$. Se propune un mecanism al procesului de formare a complexului.

T a n a n a i k o, M. M, și P e t k o v a, D. H., Him. i. Ind., **46**, nr. 8, aug. 1974, p. 348—351.

Determinarea spectrofotometrică a ruteniului cu ajutorul glicinei. A fost elaborată o nouă metodă spectrofotometrică de determinare a ruteniului sub formă de complex cu glicina în soluții de acid clorhidric. Complexul necesar pentru analiză s-a obținut prin distilarea RuO_4 în prezența bromurii de sodiu, urmată de absorbție în HCl 6 M. Spectrofotometrarea soluțiilor, colorate în vedere, se realizează măsurînd densitatea optică a acestora la 600 nm, pentru cantități de ruteniu de ordinul miligramelor, și la 295 nm — pentru cantități de ordinul microgramelor.

B u k o n o v a, A. E., P r o k o f i e v a, I. V. și S i d o r o v a, T. P., J. Anal. Him., **29**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 2109—2111.

Metode analitice pentru determinarea inflamabilității fibrelor chimice. Determinarea inflamabilității fibrelor chimice oferă un important criteriu de evaluare a proprietăților fibrelor obținute în laborator sau în instalații industriale. Eforturile autorilor au fost orientate spre elaborarea unor metode analitice rapide și exacte care să înregistreze modificările anumitor proprietăți fizice ale fibrelor, de natură să reflecte gradul de inflamabilitate al acestora. Alături de metodele uzuale și de metoda de determinare a punctului de inflamabilitate conform standardelor ISO, se descrie o metodă nouă de determinare a gradului de inflamabilitate bazată pe măsurarea unghiului minim de ardere. Se arată precizia acestei noi metode de determinare a indicelui de oxigen.

W i e s n e r, E., Chem. Vlákna, **24**, nr. 5, oct. 1974, p. 123—133.

DIVERSE

Economicitatea diferitelor procedee de deshidratare a nămolurilor de decantare biologice. La epurarea apelor reziduale, 30—50% din cheltuieli revin tratării nămolurilor care rezultă. Deshidratarea acestor nămoluri biologice se poate face în mai multe etape și după diferite procedee. Pe baza unor rezultate experimentale și a cheltuielilor de investiție și funcționare, se analizează influența consumului de agent de floculare, respectiv de agent auxiliar de filtrare, asupra cheltuielilor de deshidratare prin filtre cu vid, prese cu bandă și centrifuge, urmată de ardere. Variația cheltuielilor este influențată mult de compoziția și cantitatea nămolurilor, precum și de capacitatea instalațiilor. Problema dacă arderea sau depozitarea directă a nămolurilor constituie o soluție favorabilă pentru scăderea cheltuielilor depinde de pierderile la calcinarea nămolurilor, de cheltuielile specifice de depozitare și de prețul energiei. Prin analizarea tuturor acestor factori se pot realiza apreciabile scăderi ale cheltuielilor de tratare a apelor reziduale.

L o h m a n n, J., Chem.—Ing.—Tech., **46**, nr. 20, oct. 1974, p. 852—856.

Accidente în industria chimică. În articol se face o trecere în revistă a referatelor prezentate la simpozionul; „Accidentele în industria chimică, cu referire specială la proiectarea instalațiilor".
Se discută: detectarea și controlul ozonului și al plumbului în mediile industriale, protecția contra incendiilor în manevrarea lichidelor inflamabile, explozivitatea fracțiunilor C_4 nesaturate, pericolul oxidării în fază gazoasă în procesele de oxidare cu aer a fazelor lichide, protecția la explozie în sistemele de evacuare a prafurilor, proiectarea sistemelor de transport al gazelor de combustie, generarea electricității statice în perdelele de abur și apă, dezvoltarea și aplicarea criteriilor cantitative de risc în procesele chimice etc.

B o t t, E. C. B., Chem. Engr., CMERAG, **9**, nr. 291, noiemb. 1974, p. 705—708.

recenzie

I. ZUGRĂVESCU şi M. PETROVANU: **CHIMIA N-ILIDELOR**, Ed. Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1974, 347 pag., format 147×250 mm.

Dezvoltarea impetuoasă a chimiei organice din ultimele decenii a dus la descoperirea de noi substanţe şi clase de compuşi, care deschid domenii nebănuite de investigare şi de aplicare. Una dintre aceste clase este cea a „ilid"-elor, termen introdus în anul 1944 de către C. Wittig pentru compuşii organici, în care un carbanion este legat de un heteroatom cu sarcina (formală) pozitivă.

După natura grupării oniu, ilidele se pot clasifica în fosfor-, sulf-, azot-, arsen-, şi stibiu - ilide.

Ilidele, rezultat al cercetărilor din ultimele trei decenii, constituie o clasă de compuşi organici de sine stătătoare, cu o problematică nouă şi metodologie proprie, legată atît de structura, cît şi de reactivitatea acestor compuşi organici. În literatura de specialitate nu a apărut pînă în prezent nici o monografie a cărui subiect să-l constituie în exclusivitate chimia N-ilidelor. Cartea lui A. W. Johnson „Ylid Chemistry", apărută în editura „Academic Press" în anul 1966, se ocupă, în special, de sulf- şi fosfor-ilide, acordînd azot-ilidelor numai 30 de pagini. De asemenea, articolele apărute în revistele de specialitate sau unele monografii sînt consacrate, în cea mai mare parte, tot sulf- şi fosfor-ilidelor (de exemplu, în ţara noastră, A. Hantz, St. cerc. chim. 16, nr. 9, 1968, p. 665; D. Purdela şi R. Vîlceanu „Chimia compuşilor organici ai fosforului şi acizilor lui"., Ed Academiei R.S.R. 1965), iar cele care se ocupă de azot-ilide sînt izolate şi nu acoperă întregul domeniu, mărginindu-se la abordarea unor aspecte particulare. Monografia prof. dr. doc. I. Zugrăvescu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, şi profesor dr. doc. Magda Petrovanu de la catedra de chimie organică a Institutului de chimie şi inginerie chimică de la Institutul politehnic „Gh. Asachi" din Iaşi, reprezintă o premieră, care pe parcursul a peste 300 de pagini se ocupă numai de chimia azot-ilidelor.

Cei doi autori şi-au consacrat o mare parte din activitatea de cercetare studiului acestor compuşi, care constituie o preocupare de peste un deceniu a catedrei sus-amintite. Această activitate s-a concretizat prin numărul mare de lucrări publicate, comunicări, lucrări de doctorat şi prin apariţia acestui volum, care aduc o contribuţie însemnată la dezvoltarea acestei clase de substanţe, cît şi la extinderea noţiunii de „ilidă" şi la carbeniaţii interni, ce conduc la dipoli cu sarcini adiacente prin transferul protonului, cît şi pentru unele sisteme ß-carbanion-vinilice.

Volumul cuprinde opt capitole. În primul capitol, introductiv, după un scurt istoric, se prezintă unele noţiuni generale asupra clasificării, structurii, stabilităţii şi nomenclaturii N-ilidelor.

Capitolul al II-lea tratează amoniu- şi cicloamoniu-ilidele, care apar ca intermediari în reacţiile de deprotonare a cationului cuaternar de amoniu, insistîndu-se în special, asupra structurii aductului trimetilamoniu-litiu-brommetilida, ca şi asupra reacţiilor de descompunere, substituţie şi transmetilare. Sînt prezentate numeroase exemple de transpoziţii Sommelet, Hauser şi Stevens ale intermediarilor cu structură ilidică, rezultaţi din sărurile de N-fenil- şi N-benziltrialchilamoniu.

În capitolul al III-lea se discută despre imoniu-ilide, indicîndu-se metodele de obţinere, şi se insistă asupra structurii în funcţie de reactivitatea constatată, îndeosebi reacţiile de cicloadiţie ale imoniu-ilidelor la alchene activate, alchene, aldehide, imine, heterocumulene, alchiliden-fosforani. Capitolul se încheie cu sinteza 4-oxazolinelor.

Capitolul al IV-lea se ocupă de obţinerea şi de reacţiile ciclo-imoniu-ilidelor derivate de la N-heterocicli-pentaatomici, menţionîndu-se intermediarii ilidelor din clasa pirolilor, pirazolului, imidazolului şi tiazolului, cît şi cu derivaţii analogi ai benzheterociclilor corespondenţi. Sînt discutate, de asemenea, combinaţiile cu structură dipolară, în care gruparea oniu este constituită de atomul de azot endociclic al ciclului oxazol şi tetrazol. Cercetările efectuate de autori s-au concentrat îndeosebi asupra sintezei şi reactivităţii cicloimoniu-ilidelor, ceea ce a dus la descoperirea unor noi proprietăţi fizice şi chimice ale acestor structuri dipolare. Rezultatele acestor cercetări sînt descrise pe larg în capitolele V şi VI.

Capitolul al V-lea este consacrat piridiniu- şi benzpiridiniuilidelor. Ca şi la alte capitole, se indică metodele de obţinere, structura şi stabilitatea piridiniu-ilidelor în funcţie de natura substituenţilor legaţi de carbanion, insistîndu-se mai mult asupra reacţiilor de alchilare, acilare şi arilare. Se prezintă reacţiile cu compuşii carbonilici şi nitrozoderivaţi, cît şi adiţia agenţilor dienofili, care se produce cu sau fără eliminarea grupelor covalente legate de carbanion. În cadrul aceluiaşi capitol este descrisă şi grupa izochinolin-ilidelor, cu menţionarea diferenţelor de comportare în comparaţie cu ilidele piridinice. Sînt prezentate şi discutate spectrele electronice, reacţiile de descompunere, procesele de adiţie a reactanţilor electrofili, reacţiile de cicloadiţie dipolară, cît şi dipolii derivaţi de la acridină şi fenantridină.

În continuare, capitolul al VI-lea se ocupă de diazoniu-ilide şi anume piridaziniu- şi ftalaziniu-ilide. Datorită prezenţei celor doi heteroatomi de azot din ciclu, aceşti compuşi manifestă o mare reactivitate în reacţiile de cicloadiţie 3+2 şi 4+2, dipolare, ducînd la o mare varietate de structuri azo-şi diazobiciclice. Procesele de inactivare se pot produce după două mecanisme distincte, de unde rezultă produse diferite. Capitolul se încheie cu descrierea benzocinoliniu-ilidelor şi a rezultatelor cercetărilor vizînd grupele piraziniu- şi benzpiraziniu-ilide.

Nitril-ilidele formează conţinutul capitolului al VII-lea, care cuprinde metodele de obţinere, structura sextet şi octet a acestor intermediari dipolari, în raport cu participarea lor la reacţiile de cicloadiţie. Inactivarea nitril-ilidelor şi tautomeria iminoclorurilor se tratează în încheierea capitolului.

Ultimul capitol, al VIII-lea, se ocupă de diazoniu-ilide, cu referiri la structura, stabilitatea şi adiţia dipolară 1,3 la alchene, compuşi carbonilici, izocianaţi şi reacţiile cu compuşi conţinînd gruparea azometinică, cu gruparea azo, nitrozoderivaţi. Se descriu în continuare adiţia la alchine şi nitrili şi descompunerea acestora.

La sfîrşitul fiecărui capitol se indică o bogată bibliografie cu lucrări apărute pînă la începutul anului 1973.

Deşi azot-ilidele nu şi-au găsit încă o aplicare industrială, totuşi, studiul lor deschide o cale nouă în sinteză organică preparativă şi se conturează tendinţe de aplicare în chimia analitică. Unele proprietăţi electrice puse recent în evidenţă deschid perspective de utilizare şi în alte domenii, ca de exemplu, în electronică.

Lucrarea „Chimia N-ilidelor" este prezentată într-un stil deosebit de clar şi concis, ceea ce permite consultarea ei nu numai de către specialişti-cercetători şi profesori — dar şi de către unii studenţi ai facultăţilor de chimie care, prin studiu individual doresc să-şi lărgească sfera cunoştinţelor lor.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
Calea Plevnei 139, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 14 80 sau 23 91 19; cont virament 30040900, BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; în vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Idex 4 4304

O CURĂ DE NĂMOL FĂRĂ NĂMOL...
CU PRODUSUL ORIGINAL ROMÂNESC

PELOX

SOLUȚIE INJECTABILĂ,
EXTRACT LICHID DIN NĂMOL DE TECHIRGHIOL

EFECTE:

- TROFICE
- VASODILATATOARE CUTANATE
- ANTISPASTICE DECONTRACTURANTE
- ANTIINFLAMATORII
- DECONGESTIONANTE
- SEDATIVE ANTIALGICE

Se administrează numai la recomandarea medicului

Producător

INTREPRINDEREA DE MEDICAMANTE
„BIOFARM" — BUCUREȘTI

Exportator:

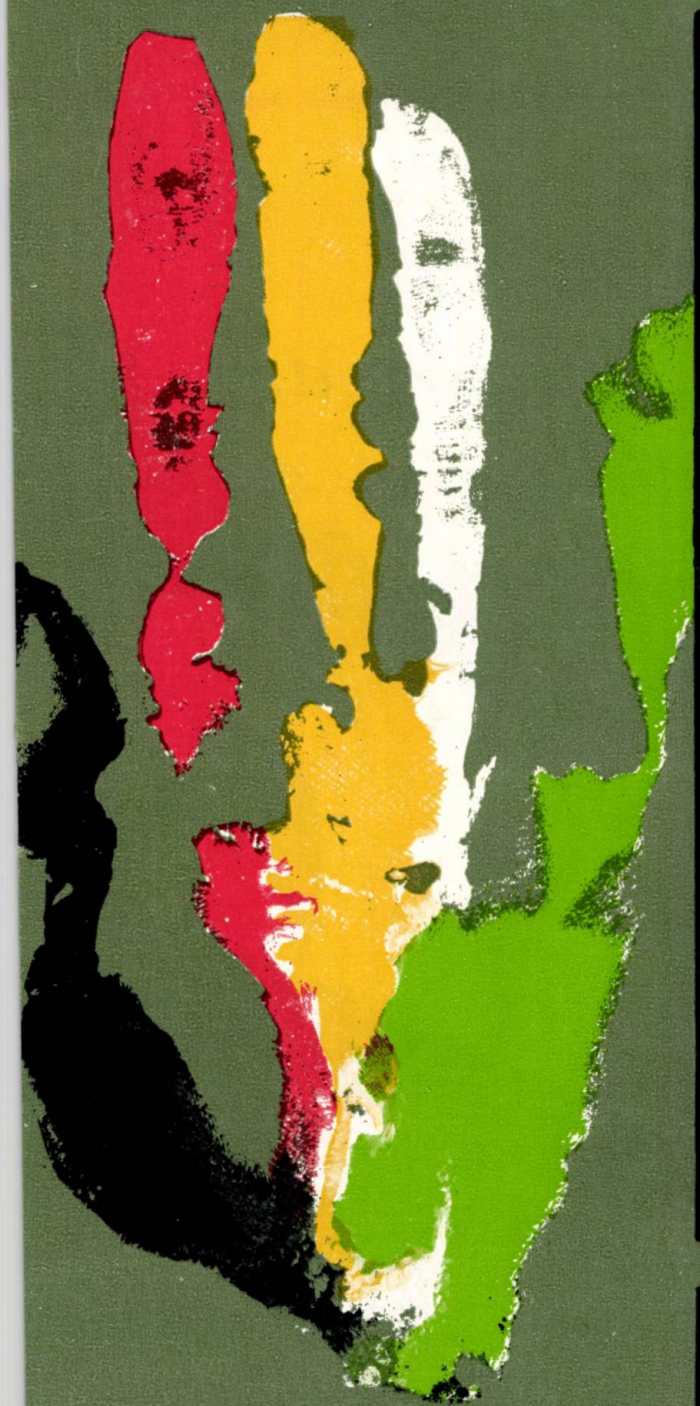
CHIMIMPORTEXPORT
București — România
Bd. Republicii nr. 10

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea, 246, București

O MÎNĂ DE CULORI?

NU!

O BOGATĂ PALETĂ:



ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ

SINTEZA * ORADEA

Şos. Borşului km. 7

vă oferă

Lacuri şi vopsele pe bază de ulei şi răşini sintetice cu largă utilizare în industrie şi ca bunuri de larg consum:

LINOXIN
DUROL
INOL
IDEAL
DURAX
DERUGINOL

Pigmenţi anorganici de precipitare pe bază de crom, plumb, zinc:

GALBEN DE CROM
VERDE DE CROM
CROMAT DE ZINC
TETRAOXICROMAT DE ZINC
ALBASTRU DE FIER

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE, COSMETICE,
COLORANŢI ŞI LACURI
Bd. Ion Şulea 246, Bucureşti

DE LA

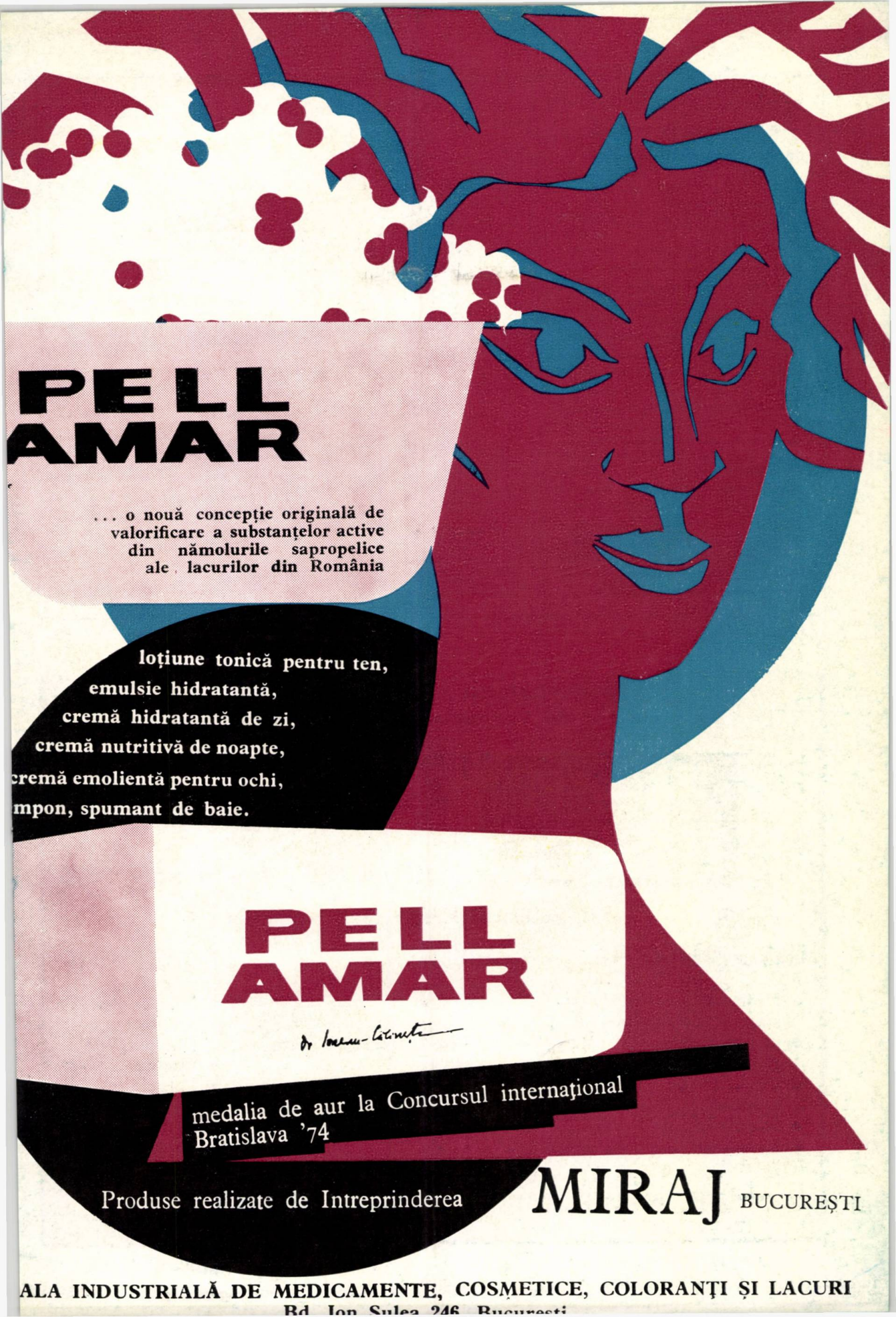
Articole din lînă,
mătase și
fibre sintetice

LA

Zefir și alte
țesături din
bumbac, in, cînepă

Intreprinderea de detergenți Timișoara
Calea Buziașului nr. 3—5; Telefon: 13713; Telex: 013281

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACU
Bd. Ion Șulea 246, București

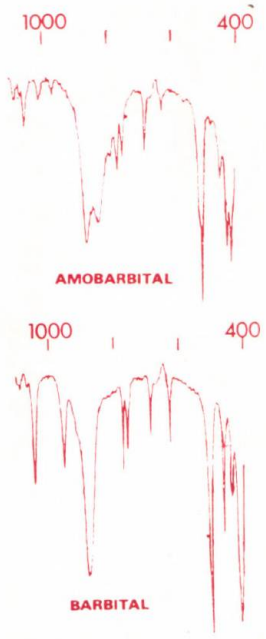

PELL
AMAR
... o nouă concepție originală de valorificare a substanțelor active din nămolurile sapropelice ale lacurilor din România
loțiune tonică pentru ten,
emulsie hidratantă,
cremă hidratantă de zi,
cremă nutritivă de noapte,
cremă emolientă pentru ochi,
mpon, spumant de baie.
PELL
AMAR
medalia de aur la Concursul internațional
Bratislava '74
Produse realizate de Intreprinderea
MIRAJ
BUCUREȘTI
ALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Sulea 246, București

Spectrofotometru în infraroșu Perkin Elmer Model 735 — oferă o gamă extinsă de lungimi de undă

CARACTERISTICI:

—gamă—4000 cm^{-1} la 400 cm^{-1}, rețea de difracție dublă, program cu fantă la alegere, reglare automată a amplificării.

Modelul 735 este cel mai puțin costisitor (analizor în infraroșu), care permite explorarea de la 4000 cm^{-1} la 400 cm^{-1}, punînd pentru prima oară o gamă atît de extinsă la îndemîna oricărui laborator de analize. El oferă posibilitatea unor informații calitative suplimentare asupra oricărei probe și permite deseori discriminarea unor compuși similari din alte puncte de vedere în regiunea 650 cm^{-1}—400 cm^{-1}. Benzile de absorbție din această zonă pot servi la diferențierea izomerilor, la identificarea compușilor heteronucleari și facilitează interpretarea produșilor halogenați. Este de adăugat că obținerea informațiilor suplimentare nu implică decît o mică creștere a costurilor, dat fiind că întreaga gamă între 4000 cm^{-1} și 400 cm^{-1} poate fi acoperită cu ajutorul unor accesorii simple și ieftine avînd fereastră de KBr. Spectrele pot fi baleiate folosind tehnicile uzuale, iar costul acestei operații este cu foarte puțin mai ridicat decît la instrumentele limitate la 600 cm^{-1} și substanțial mai scăzute decît la aparatele care explorează peste 400 cm^{-1}.



Informațiile suplimentare privind gama largă de lungimi de undă sînt importante pentru identificarea calitativă a compușilor similari

SPECIFICAȚIE

Sistemul optic. f/6, monocromator cu filtru Littrow inclus și rețea dublă de difracție 57,6 l/mm, folosită numai pentru spectrele de ordinul I.
Extinderea abscisei. 4000—400 cm^{-1}, liniară față de numărul de undă.
Repetabilitatea abscisei. În gama 4000—2000 cm^{-1} de 4 cm^{-1}. În gama 2000—400 cm^{-1} de 2 cm^{-1}.
Extinderea ordonatei. 0—100% T, liniară față de transmitanță.
Reproductibilitatea ordonatei. Mai bună decît 3/4% T.

Rezoluție. Program cu fantă normală	Program cu fantă îngustată
La 3000 cm^{-1}	
Mai bună decît 12 cm^{-1}	6 cm^{-1}
La 1000 cm^{-1}	
Mai bună decît 6 cm^{-1}	3 cm^{-1}

Durata explorării. 3 2/3 și 11 min pentru o explorare completă
Dispersie. Sub 1% între 4000 și 450 cm^{-1}. Sub 2% între 450 și 400 cm^{-1}
Semnal de ieșire: 0—10 mV și 0—1 V corespunzător la 0—100% T. Dispozitiv inclus pentru extensia oricărei părți a ordonatei pe înregistratorul exterior cu mai multe scale.
Detector. Thermocuplu permanent ventilat cu o fereastră nehigroscopică KRS-5.
Dimensiuni: 740 mm × 485 mm × 260 mm (29 in. × 19 in. × 10 in.)
Putere absorbită. 220/240 V; 50 Hz; 100 W.

Perkin Elmer GmbH
Rotenhofgasse 17
A — 1100, Viena—AUSTRIA

The romanian chemical industry
is present at the International Fair for Consumer Goods

tibco '75

BUCHAREST II—18 may 1975

by its specialized foreign trade companies

CHIMIMPORTEXPORT

- Medicines and original pharmaceutical specialities
- Organic dyestuffs, paints and varnishes
- Cosmetics and perfumery products
- Soaps and deteregents
- Insecticides and soda products for domestic use

DANUBIANA

- Tyres
- Technical rubber articles
- Articles processed from plastics
- Chemical fibres and yarns
- Chemical fertilizers

PETROLEXPORT

- White oils for cosmetic and medicinal use
- Paraffine
- Ceresine

THE PAVILION „C" WILL MEET YOU WITH HOSPITALITY

Frumusețe
cu ... nămol?

Da !

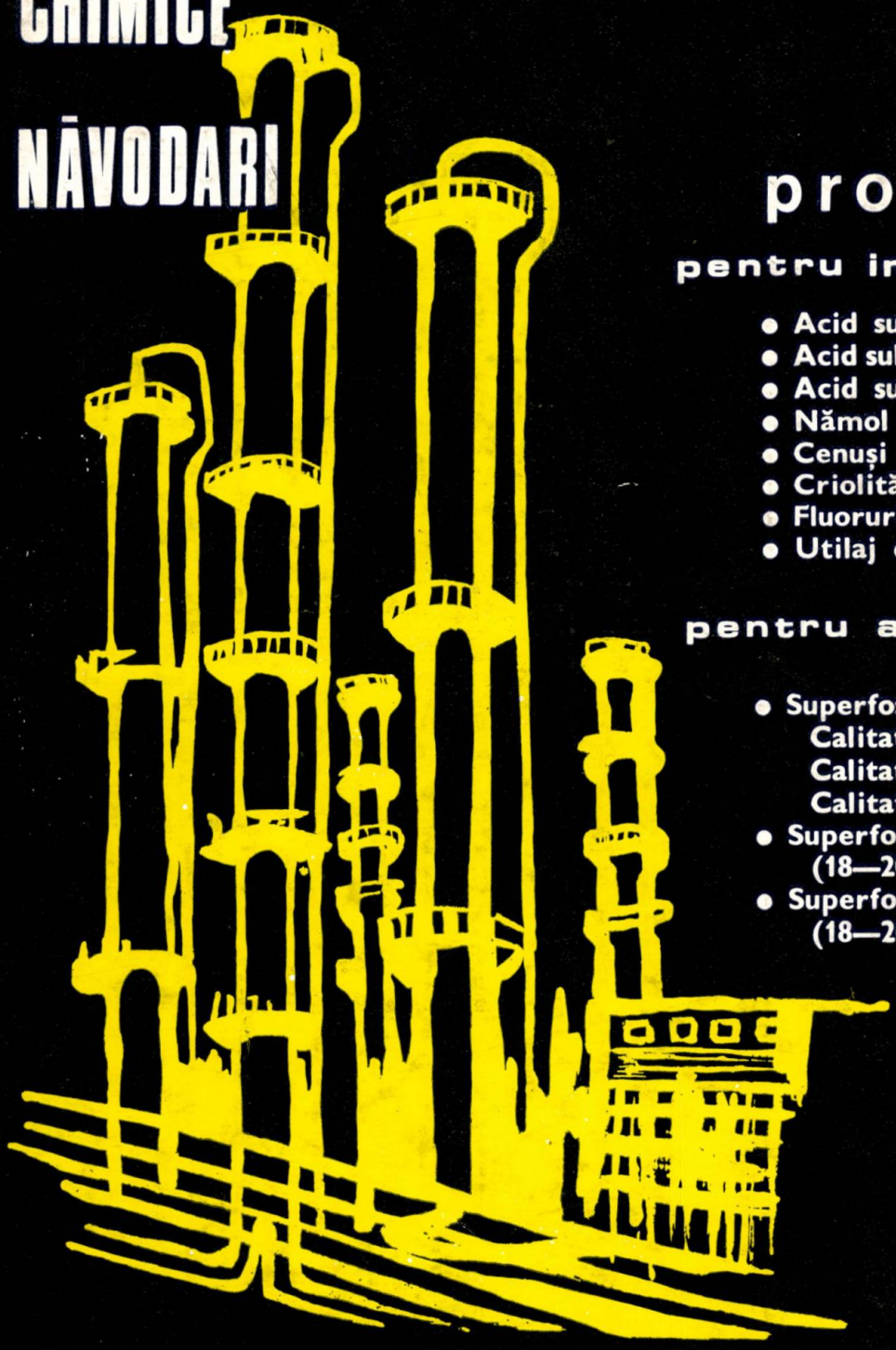
Nu trebuie
să așteptați
concediul.

Întreprinderea
de produse
cosmetice
„MIRAJ"
din București,
str.
Popa Nan 187
vă pune
la dispoziție
preparatele
cosmetice
originale
românești
PELOX —
extract
lichid din
nămol de
Techirghiol

- loțiune tonică
- emulsie hidratantă
- cremă emolientă de zi
- cremă emolientă de noapte
- cremă emolientă de ochi
- șampon
- spumant de baie

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea 246, București

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE NĂVODARI



produce

pentru industrie

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuși de pirită (cu 52% Fe)
- Criolită
- Fluorură de aluminiu tehnică
- Utilaj chimic

pentru agricultură

- Superfosfat concentrat granulat
  Calitatea I (45% P_2O_5)
  Calitatea II (40% P_2O_5)
  Calitatea III (38% P_2O_5)
- Superfosfat simplu pulbere (18—20% P_2O_5)
- Superfosfat simplu granulat (18—20% P_2O_5)

C I Ch
NAVODARI

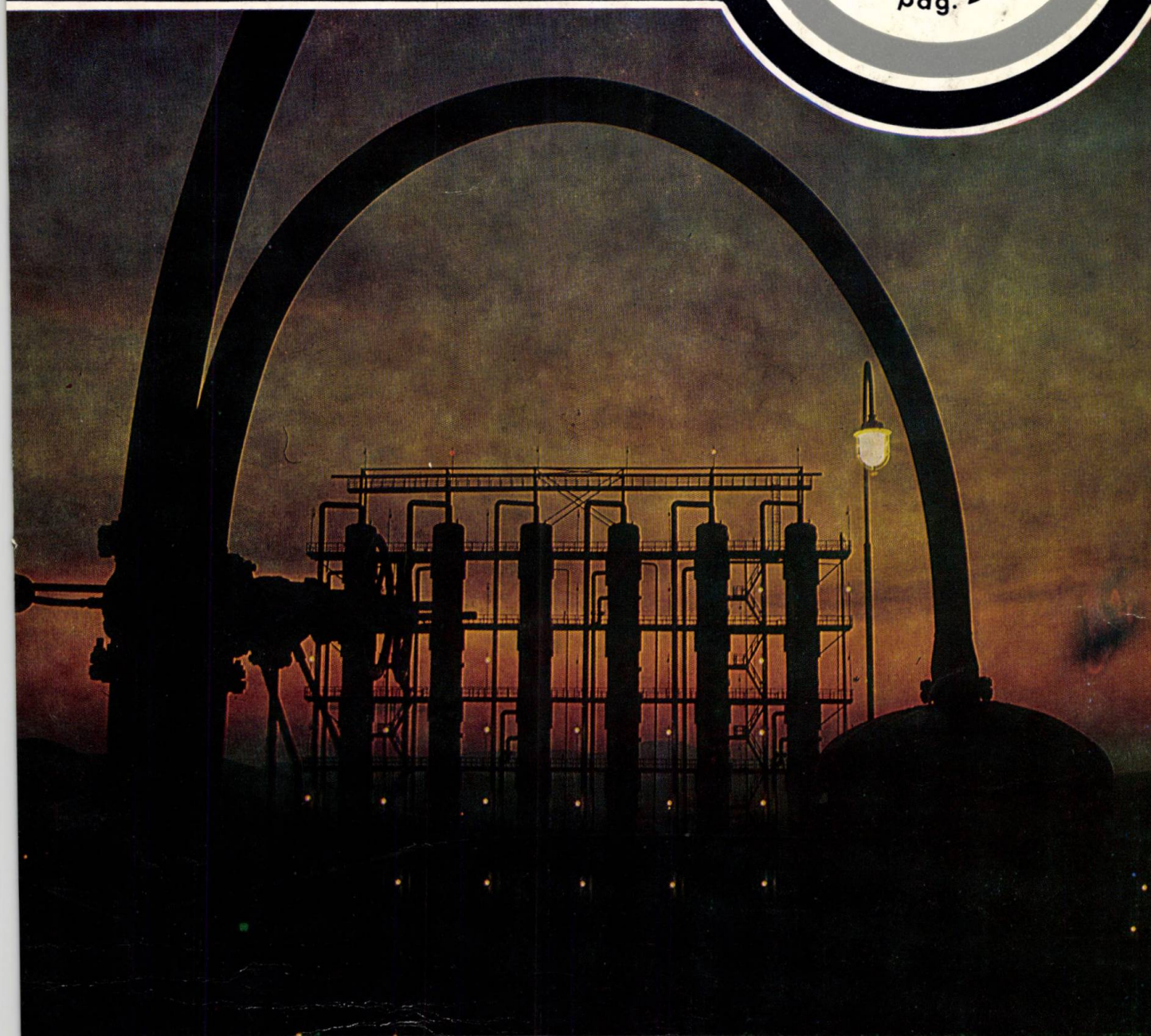
CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—CRAIOVA

REFERATIVA

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

aprilie 1975
4
vol. 26 * pag. 273-360



* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

ROMANIAN MEDICINES

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

Alkaloids from Belladonna, Analgesics, antipyretics, antirheumatics

Anaesthetics, Anti-atherogenic substances, Fermentation antibiotics, Semi-synthesis antibiotics,

Antidiabetic substances, Digitalic glycosides, Bacteriostatic sulphamides, Diuretic sulphamides,

Tranquillizers, Tuberculostatics, Vitamins,

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

Antibiotics, Sulphamides, Tuberculostatics, Fungicides,

Antitricomonal drugs, Antidiabetic drugs, Antehypophysal and thyroidal hormones,

Enzymes, Vitamins, Hypocholesterolemia-inducing drugs, Anorexic drugs,
Anti-allergic and calcium therapy, Tonics, trophics, reconstituents,
Anti-Parkinson drugs, Tranquillizers, Analgesics, antipyretics, antirheumatics,

Parasympathicolytics-spasmolytics, Local anaesthetics, Anti-tussive drugs, Cardiotonics, Anti-anaemic drugs,

Anticoagulants, Diuretics, Digestive enzymes Intestinal antiseptics, Choleretics,

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

Gerovital H_3 ®, Aslavital ®, ETO ®,

Folcisteina U®, Gastrofibran ®,

Pelox, Microtablets for antibiograms,

Boicil forte, Strevital.

INDUSTRIAL CENTRAL FOR DRUGS, DYESTUFFS, COSMETICS AND LACKERS

246, Ion Șulea Bvd, BUCHAREST–ROMANIA

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

aprilie 1975
4
vol. 26 • pag. 273-360

V. JUMANCA

Recuperarea şi valorificarea unor cianhidrine din apele reziduale de la fabricarea acrilonitrilului 273

A. Ţ. BADEV şi D. I. DIMITROV

Despre obţinerea epoxistirenului prin oxidarea directă în fază lichidă în prezenţa promotorilor de bor 278

C. PANAIT şi A. MEGHEA

Săruri de tip Reinecke cu unii produşi de oxidare ai dimetilanilinei 283

C. COCIAŞU

Valoarea nutritivă a proteinelor petrochimice 286

V. PETRESCU şi S. PETRESCU

Solubilitatea clorului în săruri topite 289

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, şi I. BALASANIAN

Modelarea procesului de prăjire a piritelor. V. Influenţa granulaţiei 294

I. BELCEA, L. BADEA, M. IONESCU-BĂLCEŞTI şi A. CUTCUTACHE

Consideraţii privind scrierea automată a restricţiilor unor modele matematice pentru procese chimice 300

U. ZINZ şi P. POPESCU

Modele matematice pentru calculul intrării în regim a reactoarelor montate în cascadă 302

C. FIROIU şi O. IULIAN

Contribuţii privind obţinerea pe cale galvanică a aliajelor Fe-Cr-Ni. II. Cercetarea tensiunilor interne şi a durităţii aliajelor 308

R. DOBRE

Relaţii între structura chimică a inhibitorilor volatili şi puterea lor de protecţie 313

C. ŞERBESCU, Y. RĂZEŞU şi C. TUFAN

Cercetări experimentale privind comportarea la coroziune sub efort mecanic a unor elemente metalice solicitate la încovoiere 322

E. RAMONŢIAN

O nouă reacţie de degradare a penicilinelor. O metodă simplă de identificare a penicilinelor 327

A. MEGHEA, M. VLAD, T. MOLDOVAN şi A. ŞTEFAN

Metode noi de determinare a constantelor protolitice din date spectrofotometrice 329

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU şi I. NICULESCU

Determinarea ionilor metalelor alcaline Na^+ şi K^+ din solvenţi de înaltă puritate şi tehnici. I 335

I. IORDACHE, R. LIPKOVICS, E. VASILESCU şi M. GEORGESCU

Determinarea n-parafinelor din petrol lampant şi din motorină prin aductare cu uree şi cromatografiere. II 338

N. MOŞESCU

Determinarea hidrocarburilor aromatice din uleiuri cu ajutorul spectrelor electronice 342

Noutăţi pe meridiane 347
Din ţările socialiste 354
Documentare 355
Recenzii 277
Brevete 282, 321

CONTENTS

V. JUMANCA

The Recovery and Turning to Account of Some Cyanhydrines from the Residual Waters Resulting from Acrylonitrile Fabrication 273

A. T. BADEV, D. I. DIMITROV

Concerning the Obtention of Epoxistyrene by Directe Liquid-Phase Oxidation in the Presence of Boron Promoters 278

C. PANAIT A. MEGHEA,

Some Reinecke-Type Salts with Certain Oxidation Products of Dimethylaniline 283

C. COCIAŞU

The Food Value of Petrochemical Proteins 286

V. PETRESCU, S. PETRESCU

The Chlorine Solubility in Melted Salts 289

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN

The Modelling of the Pyrite Roasting Process. V. The Influence of Granulation 294

I. BELCEA, L. BADEA, M. IONESCU-BĂLCEŞTI, A. CUTCUTACHE

Cosiderations on the Automatic Typing of the Restrictions for Some Mathematicol Models of Chemicol processes 300

U. ZINZ, P. POPESCU

Some Mathematical Models for Calculating the Regime Entrance of Cascade-Mounted Reactors 302

C. FIROIU, O. IULIAN

Contribution to the Obtention by Galvanic Way of Fe-Cr-Ni Alloys. II. Studying the Internal Stresses and Alloy Hardness 308

R. DOBRE

Relations between the Chemical Structure of the Volatile Inhibitors and their Protection Power..... 313

C. ŞERBESCU, Y. RĂZEŞU, C. TUFAN

Experimental Research concerning the Corrosion Behaviour under Mechanical Stress of Some Metallic Members Subject to Bending 322

E. RAMONŢIAN

A New Penicillin Degradation Reaction. An Easy Method for Penicillin Identification 327

A. MEGHEA, M. VLAD, T. MOLDOVAN, A. ŞTEFAN

New Determination Methods of the Protolytic Constants from Spectrophotometric Data 329

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU

Determination of the Ions of the Alkaline Metals Na^+ and K^+ in High Purity and Technical Solvents. I. 335

I. IORDACHE, R. LIPKOVICS, E. VASILESCU, M. GEORGESCU

Determination of n-Paraffins in Kerosene and Gas-Oil by Urea Adduction and Chromatography. II. 338

N. MOŞESCU

The Determination of Aromatic Hydrocarbons in Oils by Means of Electronic Spectra 342

Those interested in getting in tuch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

В. ЖУМАНКА

Возмещение и освоение ряда цианги дринов из сточной воды производства акрилонитрила 273

А. Т. БАДЕВ, Д. И. ДИМИТРОВ

О прямом получении эпоксистирола путем окисления в жидкой фазе в присутствие инициаторов бора 278

К. ПАНАИТ А. МЕГЯ,

Соли типа Рейнеке с рядом окислительных продуктов и с диметил-анилином 283

К. КОЧИАШУ

Питательная ценность нефтехимических протеин 286

В. ПЕТРЕСКУ, С. ПЕТРЕСКУ

Растворимость хлора в растопленных солях 289

И. ГРИГОРИУ, К. КАЛИСТРУ, И. БАЛАСАНИАН,

Моделирование процесса обжига медного колчедана. V. Влияние грануляции 294

И. БЕЛЧЕА, Л. БАДЕА, М. ИОНЕСКУ-БЭЛЧЕШТИ, А. КУТКТДАКЕ

По автоматическому написанию ограничений некоторых математичеких для химических процессов 300

У. ЗИНЗ, П. ПОПЕСКУ

Математические модели по расчёту входа в режим реакторов с монтированных каскадом 302

К. ФИРОЮ, О. ЮЛИАН

К вопросу получения гальваническим путем сплавов Fe — Cr — Ni. II. Исследования внутренних напряжений и твердости сплавов 308

Р. ДОБРЕ

Отношения между химической структурой улетучивающихся ингибиторов и их защитная сила 313

К. ШЕРБЕСКУ, У. РЭЗЕШУ, К. ТУФАН

Опытные исследования относительно поведения при коррозии под механическим усилием некоторых механических частей подверженных изгибу 322

Е. РЕМОНЦИАН

Новая реакция по деградированию пеницилин. Простой метод по идентифицированию пеницилин 327

А. МЕГЯ, М. ВЛАД, Т. МОЛДОВАН, А. ШТЕФАН

Новые методы по определению протолитических констант из спектро-фотометрических данных 329

К. БЕЖАН, Р. КЭТУНЯНУ, И. НИКУЛЕСКУ

Определение ионов щелочных металлов Na^+ и K^+ из нических растворов высокой чистоты. I. 335

И. ИОРДАКЕ, Р. ЛИПКОВИЧ, Е. ВАСИЛЕСКУ, М. ДЖЕОДЖЕСКУ

Определение *n*-парафинов из керосина и из дизельного топлива путём смешения мочевиной и хроматографированием. II. 338

Н. МОШЕСКУ

Определение ароматических углеводородов в маслах путем электронных спектров 342

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C. P. 2010

INHALT

V. JUMANCA

Rückgewinnung und Nutzung einiger Zyanhydryde in den Abwässern von der Akrylnitrilherstellung 273

A. T. BADEV, D. I. DIMITROV

Über die Gewinnung des Epoxystyrols durch direkte Oxydation in der flüssigen Phase in Anwesenheit der Boraktivatoren 278

C. PANAIT, A. MEGHEA

Salze, Typ Reinecke, einiger Oxydationserzeugnisse des Dimethylanilins 283

C. COCIAŞU

Nährwert petrochemischer Proteine 286

V. PETRESCU, S. PETRESCU

Löslichlikeit des Chlors in geschmolzenen Salzen 289

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN

Modellierung des Röstprozesses der Pyrite. V. Einfluss der Körnung. 294

I. BELCEA, L. BADEA, M. IONESCU-BĂLCEŞTI, A. CUTCUTACHE

Betrachtungen hinsichtlich automatischer Aufzeichnung der Einschränkungen einiger mathematischen Modelle für chemische Prozesse. 300

U. ZINZ, P. POPESCU

Mathematische Modelle für die Berechnung des Betriebseinsatzes kettengeschalteter Reaktoren 302

C. FIROIU, O. IULIAN

Beiträge zur Gewinnung der Fe-Cr-Ni-Legierungen auf galvanischem Weg .II. Untersuchung der inneren Spannung und Härte der Legierungen 308

R. DOBRE

Beziehungen zwischen der chemischen Struktur flüchtiger Inhibitoren und deren Schutzfähigkeit 313

C. ŞERBESCU, Y. RĂZEŞU, C. TUFAN

Versuchsforschung in bezug auf das Korrosionsverhalten einiger, der Biegung ausgesetzten Metallteile unter mechanischer Belastung 322

E. RAMONŢIAN

Neue Abbaureaktion der Penizilline. Einfaches Bestimmungsverfahren der Penizilline 327

A. MEGHEA, M. VLAD, T. MOLDOVAN, A. ŞTEFAN

Neue Bestimmungsverfahren pyrolytischer Komponenten aus spektrophotometrischen Daten 329

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU

Bestimmung der Ionen alkalischer Metalle Na^+ und K^+ in hochreinen und technischen Lösungsmitteln. I 335

I. IORDACHE, R. LIPKOVICS, E. VASILESCU, M. GEORGESCU

Bestimmung der *n*-Paraffine im Leuchtöl und Gasölen durch Adduktion mit Harnstoff und Chromatographie. II 338

N. MOŞESCU

Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Ölen durch elektronischen Spektren 342

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

V. JUMANCA

La récupération et la mise en valeur de certaines cyanhydrines des eaux résiduelles provenant de la fabrication de l'acrylonitrile 273

A. T. BADEV, D. I. DIMITROV

L'obtention de l'époxystyrène par oxydation directe en phase liquide en présence du bore 278

C. PANAIT, A. MEGHEA

Sels du type Reinecke avec certains produits d'oxydation de la diméthylaniline 283

C. COCIAŞU

La valeur alimentaire des protéines pétrochimiques 286

V. PETRESCU, S. PETRESCU

La solubilité du chlore dans des sels fondus 289

I. GRIGORIU, C. CALISTRU, I. BALASANIAN

Le modelage du processus de grillage des pyrites. V. L'influence de la granulation 294

I. BELCEA L. BADEA, M. IONESCU-BĂLCEŞTI, A. CUTCUTACHE

Considérations sur l'écriture automatique des restrictions de certains modeles pour des processus chimiques 300

U. ZINZ, P. POPESCU

Modèles mathématiques pour calculer l'entrée en régime des réacteurs montés en cascade 302

C. FIROIU, O. IULIAN

Contribution à l'obtention par voie galvanique des alliages Fe-Cr-Ni. II. Etude des tensions internes et de la dureté des alliages 308

R. DOBRE

Relations entre la structure chimique des inhibiteurs volatiles et leur force de protection 313

C. ŞERBESCU, Y. RĂZEŞU, C. TUFAN

Recherches expérimentales concernant le comportement à la corrosion sous effort mécanique de certaines pièces métalliques sollicitées à la flexion 322

E. RAMONŢIAN

Une nouvelle réaction de dégradation des pénicillines. Une méthode simple pour identifier les pénicillines 327

A. MEGHEA, M. VLAD, T. MOLDOVAN, A. ŞTEFAN

Nouvelles méthodes pour la détermination des constantes protolytiques à partir de données spectrophotométriques. 329

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU

La détermination des ions des métaux alcalins Na^+ et K^+ dans les solvants de haute pureté et techniques. I 335

I. IORDACHE, R. LIPKOVICS, E. VASILESCU, M. GEORGESCU

La détermination des *n*-paraffines du pétrole lampant et des gas-oils par adduction avec de l'urée et par chromatographie. II 338

N. MOŞESCU

La détermination des hydrocarbures aromatiques des huiles à l'aide des spectres électroniques 342

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Eucureşti, C.P. 2010

Tovarășa academician dr. ing. Elena Ceaușescu a primit delegația Academiei de științe din Japonia

Tovarășa academician dr. ing. Elena Ceaușescu, director general al Institutului central de cercetări chimice, a primit la începutul lunii aprilie, la sediul Institutului de cercetări chimice — ICECHIM, delegația Academiei de științe din Japonia condusă de președintele Academiei, academician dr. ing. Kiyoo Wadatti, care a făcut o vizită în țara noastră pentru a lua cunoștință direct de realizările cercetătorilor și oamenilor de știință români în vederea stabilirii unor relații de colaborare științifică între oamenii de știință din cele două țări.

Din delegație au făcut parte acad. Yoshio Fujita, profesor la Universitatea din Tokio, acad. Toshitaro Morinaga, profesor la Universitatea Kyüshü, acad. Seijin Nagao, profesor la Universitatea Hokkaido.

La întrevedere au participat acad. Ioan Ursu, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie și acad. Miron Nicolescu, președintele Academiei Republicii Socialiste România.

Cu acest prilej, între tovarășa Elena Ceaușescu și academicienii japonezi a avut loc un amplu schimb de păreri cu privire la activitatea și preocupările oamenilor de știință din România și Japonia. În acest context a fost subliniată dorința comună de a extinde legăturile de colaborare și cooperare în domeniul științei și tehnologiei, ca o contribuție importantă la dezvoltarea relațiilor dintre cele două țări și popoare.

Întrevederea s-a desfășurat într-o atmosferă caldă, prietenească.

★

În timpul ședерii în țara noastră membrii delegației Academiei de științe din Japonia au vizitat o serie de institute de cercetări din domeniile chimiei, fizicii, agriculturii, meteorologiei și astronomiei.

Sesiunea Adunării generale a Academiei Republicii Socialiste România

La sfîrșitul lunii martie a.c. s-au desfășurat în București lucrările sesiunii anuale a Adunării generale a Academiei Republicii Socialiste România. Cu acest prilej, președintele Academiei, acad. *Miron Nicolescu*, în darea de seamă asupra activității acestui înalt for de știință și cultură, a subliniat succesele obținute în activitatea membrilor Academiei, prezenți în conducerea și în coordonarea activității de cercetare și de proiectare, în învățămînt și producție, în publicarea unor lucrări științifice originale.

Direcțiile activității Academiei R.S.R., potrivit planului pe 1975, se înscriu în prevederile documentelor Congresului al XI-lea al P.C.R. și ale Conferinței naționale a cercetării științifice și proiectării, ale Planului național unic de dezvoltare economico-socială. Aceasta asigură participarea Academiei la accentuarea și la afirmarea revoluției științifice și tehnice în România, la viața culturală și socială a țării.

În cadrul sesiunii a fost ales membru de onoare al Academiei, profesorul *George Emil Palade*, american de origine română, laureat al Premiului Nobel pe anul 1974.

În încheierea lucrărilor, participanții la sesiunea Academiei au adresat o telegramă tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al P.C.R., președintele Republicii Socialiste România, în care, printre altele, se spune: în epoca actuală, în care «știința românească trebuie să devină un factor tot mai activ în cunoașterea naturii, vieții și societății, în transformarea conștientă a lumii în concordanță cu cerințele progresului și civilizației» Academiei îi revin sarcini de onoare, inspirate din marile imperative ale vieții românești contemporane, ale socialismului biruitor și ale înaintării spre comunism. Membrii Academiei, lucrînd nemijlocit în cadrul institutelor centrale și academiilor de științe, în unități de cercetare și catedre de învățămînt superior, în activitatea economică și social-culturală a țării sînt hotărîți să-și aducă contribuția la afirmarea cu putere a revoluției științifice și tehnice în România, să-și orienteze întreaga activitate spre îndeplinirea prevederilor din documentele de partid și din planul de stat privind cercetarea științifică.

În după-amiaza aceleiași zile a avut loc festivitatea de decernare a premiilor Academiei Republicii Socialiste România pe anul 1973.

În domeniul chimiei, dintre lucrările propuse, au primit această înaltă distincție lucrările:

Premiul „Nicolae Teclu":

a. „Grupul de cercetări privind o tehnologie nouă pentru obținerea concomitentă a propenoxidului și stirenului". Autori: *Cireșica Huch, Marina Ionescu, Ruxandra Vasilescu, Arthur Brenman, Ladislau Csomontanyi, Nicolae Calciu, Ion Vlad, Georgeta Csomontanyi, Alexandru Panovici, Gheorghe Trandafirescu, Mioara Țărînă.*

b. „Grupul de lucrări privind aminoacizii N-acil-(*o*-nitrofenil)-substituiți în sinteze de peptide". Autor: *Flavian Cuiban.*

Premiul „Gheorghe Spacu":

a. „Grupul de lucrări privind studiul termodinamic al unor oxizi și săruri topite cu ajutorul compresibilităților măsurate printr-o metodă de ultrasunete". Autori: *Vasile Vasilescu, Normand Laberge* (S.U.A.), *Charles Montrose* (S.U.A.), *Pedro Macedo* (S.U.A.), *Paul Gupta* (India), *Vitalii Prisiajnii* (U.R.S.S.).

b. Lucrarea „Procedeu de obținere industrială a carbonatului de potasiu anhidru". Autori: *Petre Potop, Maria Suciu, Ioan Ursescu.*

c. „Grupul de lucrări privind auxiliari acrilici-polimeri". Autor: *Marius Beghecian.*

Recenta sesiune a Adunării generale a Academiei Republicii Socialiste România a reprezentat un prilej de reînnoire, cu fermitate, a angajamentului solemn de a face totul pentru ca membrii Academiei să se situeze la înălțimea marilor momente istorice pe care le trăim.

VALERIU JUMANCA

Recuperarea și valorificarea unor cianhidrine din apele reziduale de la fabricarea acrilonitrilului

D.C. 628.543: 547, 339.211

Two techniques worked out at the Săvinești Synthetic Fibre Combine are presented. The first one is an industrially used technique for the simultaneous recovery of some cyanhydrines and of acrylonitrile from the residual waters resulting from acrylonitrile fabrication, whereas the second, which is tested on a semi-industrial pilot scale, serves for the scission of the cyanhidrines recovered in hydrocyanic acid and the corresponding carbonilic derivates. Special reference is made to some theoretical considerations concerning the influence of several external and structural factors on the decomposition — reforming equilibrium of the respective cyanhydrines, the working out of separation principles and conditions as well as the yields obtained.

I. Recuperarea cianhidrinelor

Tehnologia de fabricare a acrilonitrilului din acetilenă și acid cianhidric implică separarea acrilonitrilului din soluții apoase diluate, provenite cu debite mari (circa 60 m³/t de acrilonitril fabricat) de la faza de absorbție a gazelor de sinteză, soluții care conțin în medie 2% acrilonitril, 0,25% cianhidrine, lactonitril și acetoncianhidrină, exprimate în ion cian, și alți produși. Procedeul aplicat pentru separarea produșilor de reacție din soluțiile apoase de absorbție constă în antrenarea cu abur, a acestora în coloane de antrenare cu reflux. Prin acest procedeu nu se realizează, însă, o eliminare avansată a cianhidrinelor, respectiv a lactonitrilului, preponderent la sinteza acrilonitrilului din acetilenă și acid cianhidric, deoarece cianhidrinele, produși greu volatili, dar instabili, se descompun în zonele inferioare ale coloanelor în produși ușor volatili, acidul cianhidric și derivatul carbonilic respectiv, și se reformează în zonele superioare.

$$CH_3-CH(OH)-CN \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3-CH=O + HCN$$

Ca urmare, apele reziduale de antrenare conțin în medie 0,13% lactonitril exprimat în ioni de CN^- și 0,045% acrilonitril, produși foarte nocivi, a căror distrugere este costisitoare. În rezumat, procedeele clasice de rectificare nu dau rezultate satisfăcătoare la eliminarea cianhidrinelor din soluții apoase diluate, datorită procesului chimic reversibil de descompunere-reformare, antagonist procesului fizic de separare prin rectificare. Din cele arătate reiese că pentru o eliminare avansată trebuie stabilite condițiile chimice și fizice care să asigure, în limitele zonei de separare a aparatului de distilare, deplasarea totală a echilibrului reacției reversibile spre produșii de descompunere. Stabilirea acestor condiții implică studierea efectelor pe care le au diverșii factori externi și structurali asupra vitezelor reacțiilor de descompunere și reformare a cianhidrinelor.

Considerații teoretice privind efectele unor factori structurali și externi asupra vitezelor reacțiilor de descompunere și reformare a lactonitrilului și rezultate experimentale.

Din punctul de vedere al mecanismelor chimice de reacție, descompunerea reversibilă a lactonitrilului reprezintă un echilibru eliminare-adiție la gruparea carbonil. Temperatura de fierbere ridicată, 182—184°C [1], și temperatura de descompunere relativ coborîtă (în jur de 60°C, determinată experimental) a lactonitrilului, precum și temperaturile de fierbere a produșilor de eliminare apropiate, 25,7°C la acidul cianhidric și 20,2°C la aldehida acetică [2], favorizează apariția și existența echilibrului chimic eliminare-adiție în limite de temperatură destul de largi. Pentru deplasarea echilibrului menționat în sensul dorit, este necesar, deci, să fie determinați factorii care pot modifica raportul dintre vitezele reacțiilor de eliminare și adiție la gruparea carbonil. În reacțiile de eliminare β, sînt recunoscute în prezent [3] trei tipuri de mecanisme (mecanismele, efectele și structurile (1)—(4) sînt propuse de autor):

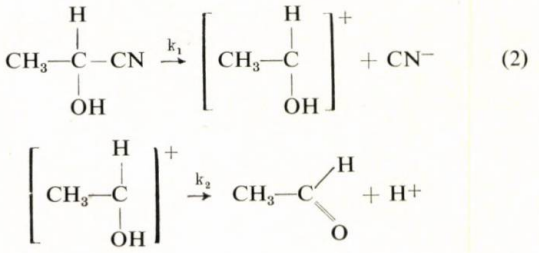
1. Mecanism prin ruperea simultană a grupelor care se elimină, în care caz ambele legături se rup în etapa determinantă de viteză. Ruperea simultană a legăturilor decurge cel mai frecvent printr-un proces bimolecular și este mecanismul cel mai probabil de fragmentare a lactonitrilului în medii bazice:

$$B^- + H-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CN \rightarrow \left[B^{-\delta} \cdots H \cdots O=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \cdots {}^{-\delta}CN \right]^{\neq} \rightarrow$$

$$\rightarrow BH + O=C\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix} + CN^- \qquad (1)$$

2. Mecanism prin rupere nesimultană a grupelor care se elimină și formarea intermediară a unui ion de carbeniu (mecanism unimolecular). Acest mecanism implică formarea unui ion de carbeniu în etapa determinantă de viteză, urmată de expulzarea rapidă

a unei grupe pozitive (a unui proton în cazul de față). Este mecanismul cel mai probabil de scindare a lactonitrilului în medii neutre, slab acide și în lipsa solvenților:

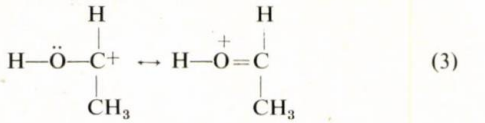


(2)

3. Mecanismul carbanionic este puțin probabil pentru eliminările β la cianhidrine. În cazul apelor reziduale provenite de la fabricarea acrilonitrilului din acetilenă și acid cianhidric, care sînt slab acide, se poate susține, pe baza celor arătate, că mecanismul reacției de eliminare va fi unimolecular, cu formarea intermediară a unui ion de carbeniu. Ecuația de viteză stabilită experimental este în concordanță cu prevederile teoretice:

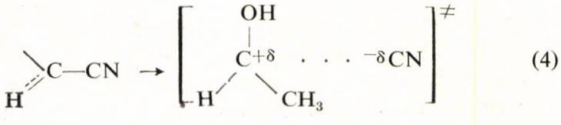
$$V = k_{obs}\ [CH_3CH\,(OH)\,CN] \qquad (a)$$

De asemenea, se prevede o reactivitate mărită a lactonitrilului (o accelerare a reacției unimoleculare E_β), datorită prezenței unui atom de oxigen în poziția α față de centrul de reacție, structură care oferă posibilitatea de stabilizare a ionului de carbeniu prin conjugarea electronilor neparticipanți ai oxigenului cu orbitalul *p* vacant al intermediarului cationic:



(3)

Un argument pentru a demonstra existența efectului structural de accelerare prevăzut, îl constituie scăderea apreciabilă a vitezei reacției de descompunere a lactonitrilului, în special, în stare nesolvită, observată la adaosul de acizi minerali. Diminuarea vitezei de reacție la acidulare este o consecință a anulării parțiale a efectului de conjugare prin protonarea grupei hidroxilice, anulare care este în funcție de stabilitatea sării de oxoniu formate. Constanta de viteză k_{obs} va oglindi așadar efectele de accelerare a grupărilor vecine centrului de reacție, grupările hidroxil și metil, și efectele mediului de reacție. Viteza reacției de eliminare a lactonitrilului în medii diverse va depinde deci, ca și vitezele tuturor reacțiilor heterolitice, de polaritatea solvenților respectivi și de interacțiunile lor specifice cu solvitul. Unele concluzii privind efectul polarității solventului se pot trage dacă se iau în considerare modelele calitative ale lui Hughes și Ingold, referitoare la modul de distribuire a sarcinilor electrice în starea de tranziție. Pentru reacția unimoleculară de eliminare a lactonitrilului, starea de tranziție poate fi reprezentată în felul următor:



(4)

Deoarece în starea de tranziție se separă sarcini electrice, viteza de reacție va crește odată cu creșterea polarității și a tăriei ionice a mediului. Efectul de solvent preponderent îl va avea însă scăderea energiei de heteroliză a covalenței parțial ionice $C^{+\delta} - {}^{-\delta}CN$, pe seama energiei de solvatare a ionului eliminat CN^-. Reacția va decurge deci cu cea mai mare viteză în solvenți protici.

În cazul unor solvenți slab disocianți, în lipsa solvenților sau în lipsa unor acceptori de proton în mediul de reacție, se consideră, pe baza bazicității mari a contraionului (gegenionului) CN^-, că etapa a doua a reacției de eliminare a lactonitrilului și anume eliminarea protonului (2), va avea loc la faza de pereche intimă de ioni, prin acceptarea respectiv extragerea lui de către contraion.

Efectul prevăzut de scădere a energiei de heteroliză a legăturii $C^{+\delta}—{}^{-\delta}CN$, pe seama energiilor de solvatare și conjugare, polarității solventului și a afinității mari pentru electroni a grupării nitril, este atestat de datele experimentale. Energia de activare a reacției de descompunere a lactonitrilului în mediu apos are valoarea: E = 18,3 kcal/mol (vezi datele experimentale) și este egală în acest caz, (vezi modelul stării de tranziție (4)) cu energia de heteroliză. Din datele prezentate se poate trage concluzia că, pentru o descompunere avansată și rapidă a lactonitrilului în soluții apoase, sînt necesare și suficiente două condiții: o temperatură cît mai ridicată și o aciditate cît mai redusă a mediului (trebuie avut în vedere, de altfel, că procedeele chimice de scindare, în cazul unor debite așa de mari de soluții apoase diluate, ar fi dificile și neeconomice). Vitezele specifice ale reacției de descompunere a lactonitrilului în soluții apoase, determinate experimental la temperaturile de 100 și 106°C, (tabela 1),

Tabela 1

CALCULUL CONSTANTELOR DE VITEZĂ LA 100 ȘI 106°C

t min	x g/l	a — x g/l	lg (a — x)	k min^{-1}	Temperatura °C
5	0,643	2,165	0,33549	0,052	100
10	1,172	1,636	0,21388	0,054	100
15	1,596	1,212	0,08359	0,056	100
5	2,370	4,410	0,64449	0,086	106
10	3,734	3,046	0,48379	0,080	106
15	4,579	2,201	0,34265	0,075	106

au valorile: $K_{100°C} = 0{,}054\ min^{-1}$, $K_{106°C} = 0{,}08\ min^{-1}$. Constantele de viteză au fost calculate cu relația:

$$\lg a - \lg (a - x) = 0{,}4343\ kt, \qquad [4]$$

în care:

a reprezintă concentrațiile inițiale de lactonitril, în cazul de față 2,808 g/l și, respectiv, 6,780 g/l

x — scăderea concentrației lactonitrilului la timpul *t*.

Determinările s-au făcut cu ape saturate cu clorură de sodiu, la pH = 5 (pH-ul apelor reziduale) și sub un curent de azot de antrenare la suprafața lichidului, pentru îndepărtarea lactonitrilului reformat în faza de vapori. Concentrația ionului CN^- a fost determinată prin titrare cu azotat de argint în mediu alcalin și în prezență de iodură de potasiu. Constantele de viteză astfel obținute vor oglindi și efectele saline cauzate de creșterea tăriei ionice a mediului, care se apreciază a fi însă neînsemnate față de celelalte efecte menționate. Energia de activare calculată pe baza acestor constante de viteză și a relației [5], este de 18,3 kcal/mol:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2{,}303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \qquad [5]$$

Cu aceeași relație se calculează constantele de viteză, respectiv vitezele de reacție la apele reziduale cu un conținut de 0,13% lactonitril, exprimat în ioni de CN, supraîncălzite la temperaturile de 165 și 180°C:

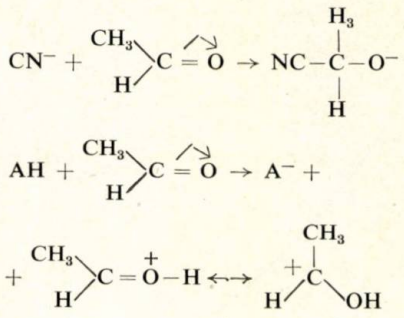
$k_{165°C} = 2{,}13\ \text{min}^{-1}$ $\qquad V_{165°C} = 2{,}76\ \text{g/l min}$

$k_{180°C} = 4{,}29\ \text{min}^{-1}$ $\qquad V_{180°C} = 5{,}57\ \text{g/l min}$

Reacția de descompunere este, deci, terminată în cazul apelor reziduale cu un conținut de 1,3 g/l lactonitril exprimat în ioni CN^-, în 28 s, la 165°C, și în 14 s, la 180°C, cu condiția să fie total eliminată reacția de adiție a acidului cianhidric la grupa carbonilică a aldehidei acetice. În consecință, se impune ca odată cu descompunerea lactonitrilului să fie expulzați din mediul de reacție produșii de eliminare, acidul cianhidric și acetaldehida. Acest lucru se poate relativ ușor realiza prin supraîncălzirea apelor reziduale și expandare [6], cînd temperatura ridicată și disponibilul energetic creeat prin supraîncălzire, determină descompunerea rapidă și practic totală a lactonitrilului și viteze mari de expulzare a acidului cianhidric și aldehidei acetice [7].

Este probabil ca astfel să se poată efectua o eliminare practic totală a lactonitrilului din soluții apoase diluate, la temperaturi de supraîncălzire nu prea ridicate. Efectiv, s-a realizat o eliminare de 87% la temperatura de supraîncălzire de 180°C și de 80% la 165°C. Cauza rezultatelor parțiale obținute o constituie viteza foarte mare de reformare, în fază de vapori, a lactonitrilului, produs greu volatil, fapt ce impune pentru o eliminare completă rezolvarea unor probleme de aparatură dificile privind difuziunea și separarea rapidă și totală a fazei lichide de faza de vapori.

Proprietatea acidului cianhidric de a forma cu ionii ferici și feroși complecși de culoare albastră oferă posibilitatea de apreciere a vitezei reacției de adiție a acidului cianhidric la aldehida acetică, în fază de vapori. Plăcuțele-martor de fier introduse în aparatul de „expandare-condensare", la diferite distanțe de duzele de expandare, confirmă, prin pelicula albastră care le acoperă, existența acidului cianhidric liber numai la limita fază lichidă supraîncălzită-fază de vapori expandată. În fază lichidă, reacțiile de adiție la grupele carbonilice decurg după un mecanism heterolitic nucleofil [3]. Vitezele relativ mari, în cazul adiției heterolitice nucleofile a acidului cianhidric la aldehida acetică, se pot realiza numai în medii alcaline sau acide, care generează un reactant puternic nucleofil CN^-, respectiv măresc electrofilicitatea centrului de reacție a substratului:



Generarea acestor specii ionice este puțin probabilă în fază de vapori în condițiile expandării, și viteza foarte mare de reacție poate fi atribuită mai de grabă unui alt mecanism de adiție, decît creșterii factorului de frecvență din ecuația lui Arrhenius.

După cum s-a arătat, viteza mare de reformare a lactonitrilului în faza de vapori constituie un impediment în eliminarea într-un grad avansat a acestuia din soluții apoase prin procedeele clasice de rectificare, datorită contactului permanent dintre faza lichidă și faza de vapori. Acest neajuns a fost în mare parte înlăturat prin expandarea soluției apoase supraîncălzite într-un aparat de „expandare-condensare", care asigură separarea rapidă a celor două faze. Astfel, la o instalație industrială cu o capacitate de 40 m³/h ape reziduale, s-au recuperat 80 și 95% din lactonitrilul, respectiv acrilonitrilul care se pierde cu apele reziduale, cu reducerea în aceeași proporție a consumului de substanțe denocivizante.

II. Valorificarea cianhidrinelor recuperate.

Separarea acidului cianhidric și a derivaților carbonilici respectivi din concentratul apos de cianhidrine și acrilonitril

Prin condensarea fazei de vapori expandate se obține un concentrat apos de lactonitril și acrilonitril, reprezentînd 12—14% din volumul apelor reziduale supraîncălzite la 165—180°C, care se pretează la procedee chimice de separare. S-a arătat că echilibrul eliminare-adiție de acid cianhidric la gruparea carbonil se stabilește cu mare viteză în mediu puternic bazic, deoarece viteza reacției de adiție este în funcție de concentrația ionului cian, iar reacția de eliminare are loc printr-un mecanism bimolecular (reacția 1). În consecință, în mediu puternic bazic și la temperatura concentratului apos de 90—100°C, se vor obține produși de reacție de control termodinamic, și anume: cianură, aldehidă acetică, compuși de condensare aldolică și crotonică ai aldehidei acetice și substanțe brune amorfe [4], provenite din acidul cianhidric. În figura 1 se reprezintă viteza de degradare a concentratului apos de lactonitril la pH = 10 și la temperatura de 100°C. Pentru un control cinetic al reacției de scindare alcalină a lactonitrilului, cît și pentru deplasarea totală a echilibrului reacției reversibile spre eliminare, este necesar ca produșii de eliminare să fie expulzați rapid din sistemul de reacție.

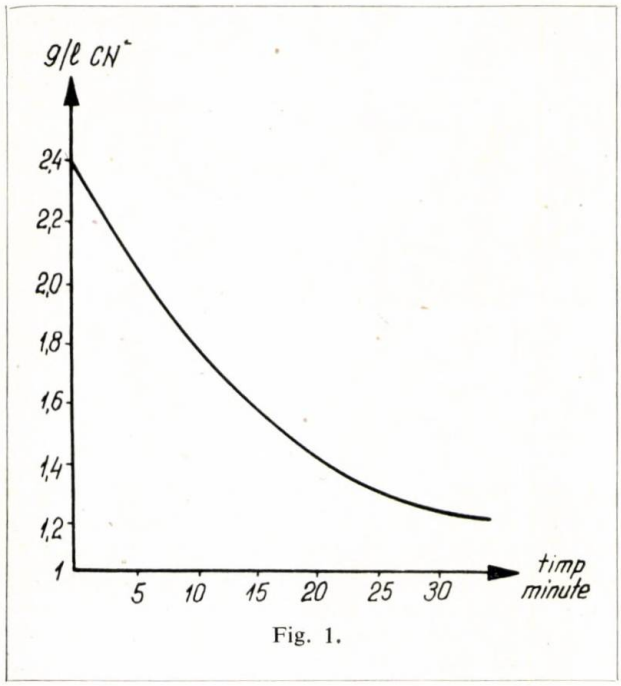


Fig. 1.

Dacă se tratează concentratul apos cu cantitatea de hidroxid de sodiu, necesară pentru a transforma în cianură de sodiu acidul cianhidric rezultat și pentru a aduce soluția la un pH = 9—10, pH care asigură o stabilitate mai mare a cianurii de sodiu în mediul apos, se poate deplasa total echilibrul în sensul dorit, eliminînd selectiv din sistem aldehida acetică, prin antrenare cu abur [8]. Viteza de deplasare a echilibrului va fi acum determinată de viteza de antrenare a aldehidei acetice:

$$CH_3-CH(OH)-CN + NaOH \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} \underset{\uparrow}{CH_3-CHO} + NaCN$$
$$\uparrow$$
$$\text{abur} \qquad (5)$$

Controlul cinetic al reacției se realizează prin efectuarea consecutivă a operațiilor de alcalinizare, antrenare cu abur și acidulare la pH = 5—6.

Paralel cu reacția reversibilă studiată, în concentratul apos de acrilonitril și lactonitril au loc și reacțiile de cianoetilare și hidroliză, a acrilonitrilului catalizate de bazicitatea mediului. Pentru evaluarea pierderilor de acrilonitril prin hidroliză, s-a determinat experimental viteza de hidroliză la pH = 10.

Scăderea concentrației în acrilonitril a fost urmărită prin analize cromatografice. Înghețarea reacției la timpii respectivi s-a făcut prin răcirea rapidă a probei colectate, concomitent cu neutralizarea ei. Hidroliza acrilonitrilului în soluție apoasă, deși decurge după un mecanism bimolecular, are, evident, o cinetică de ordinul întîi și următoarea ecuație de viteză:

$$V = k\,[ACN] = -\frac{d\,[ACN]}{dt}$$

La pH = 10 constanta de viteză determinată grafic are valoarea $K_{100°C} = 0{,}0328\ min^{-1}$ și V = 0,379 g ACN/l min (tabela 2). Pierderile de acrilonitril datorate hidrolizei sînt relativ mici, circa 3,2%/min, în

Tabela 2

HIDROLIZA ALCALINĂ A ACRILONITRILULUI (ACN) LA TEMPERATURA DE 100°C

Timp min	pH = 10 % ACN	pH = 11 % ACN	pH = 12 % ACN
0	1,156	1,719	1,335
2	1,151	1,658	1,127
5	1,140	1,567	1,020
7	1,038	1,491	0,869
10	0,970	1,307	0,624
15	0,964	1,304	0,434

schimb se înregistrează pierderi mari, cauzate de reacția de cianoetilare.

Sînt cunoscute proprietățile bazelor de a genera reactanți nucleofili și reactivitatea față de aceștia a dublei legături din acrilonitril, reactivitate provocată de efectul inductiv puternic negativ al grupei nitril. Astfel, în concentratul apos alcalinizat, baza extrage un proton din molecula de aldehidă acetică eliberată de lactonitril, generînd reactantul nucleofil care adiționează la molecula de acrilonitril:

$$HO^- + H-CH_2-CH=O \rightarrow \bar{C}H_2-CH=O + H_2O \qquad [9]$$

$$O=HC-\bar{C}H_2 + \overset{+\delta}{C}H_2=CH-\overset{-\delta}{C}H \rightarrow$$

$$\rightarrow O=CH-CH_2-CH_2-\bar{C}H-CN$$

$$\xrightarrow{H_2O} O=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CN + HO^-$$

Reacțiile de cianoetilare și hidroliză se pot evita practic total prin antrenarea cu abur a concentratului apos de acrilonitril și lactonitril, în două trepte: prima treaptă, pentru separarea acrilonitrilului, și a doua, pentru separarea aldehidei acetice concomitent cu tratarea cu hidroxid de sodiu [8].

În tabela 3, sînt redate rezultatele obținute la o instalație industrială cu o capacitate de 40 m³/h ape reziduale, iar în tabela 4, rezultatele obținute la o instalație-pilot cu o capacitate de 3500 l/h ape reziduale (industrial se aplică numai procedeul de separare prin supraîncălzire — expandare — condensare, cu reciclarea concentratului apos de acrilonitril și lactonitril ca atare, la una din fazele procesului de fabricare a acrilonitrilului).

Tabela 3

SEPARAREA ACRILONITRILULUI ȘI A LACTONITRILULUI DIN APELE REZIDUALE

Compoziție ape reziduale supraîncălzite, %	Compoziție ape epuizate, %	Compoziție fază de vapori expandată și condensată, %
ACN 0,045	ACN .. 0,0031	ACN .. 0,302
CN^- 0,13	CN^- .. 0,023	CN^- 0,80

Tabela 4

SEPARAREA ACRILONITRILULUI ŞI A ALDEHIDEI ACETICE (AAC) DIN CONDENSATUL OBŢINUT LA FAZA DE EXPANDARE-CONDENSARE

Antrenare—treapta 1					Antrenare—treapta a 2-a	
Puritate ACN separat, %	Compoziţia bază coloană, %	Compoziţia condensatului, %			Compoziţia bază coloană, %	
		AAc	apă	prod. sec.	NaCN	prod. org.
89,3	ACN .. 0,04 CN^- .. 0,70	30,6	68,6	0,8	1,3	0,002

Concluzii

Procedeele de rectificare curent utilizate nu dau rezultate satisfăcătoare la debite mari de soluţii apoase diluate de lactonitril, acetoncianhidrină şi acrilonitril — cazul apelor reziduale de la fabricarea acrilonitrilului din acetilenă şi acid cianhidric. Procedeul de separare prin „supraîncălzire-expandare-condensare" [7] permite o eliminare avansată din soluţiile apoase diluate a cianhidrinelor menţionate şi a acrilonitrilului, produşi care sînt separaţi sub formă de concentrat apos, ce se pretează la tratări chimice, avînd un volum mai redus. Astfel, procedeul de scindare alcalină a cianhidrinelor, cu antrenare concomitentă cu abur [8], permite separarea acidului cianhidric şi a produşilor carbonilici respectivi. Randamentul total de recuperare din apele reziduale, stabilit la un pilot semiindustrial, este de 85% pentru acrilonitril şi de 70—80% pentru acidul cianhidric şi produsul carbonilic respectiv (80—87% pentru cianhidrine), cu reducerea echivalentă a consumului de substanţe denocivizante.

Bibliografie

1. * * * Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 12, Urban Schwarzenberg. München, Berlin, 1960, p. 759.
2. * * * Manualul inginerului chimist II, Ed. tehnică, Bucureşti 1973, p. 54, 309
3. Badea, F. Mecanisme de reacţie în chimia organică, ediţia a II-a Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1973, p. 445—447, 536—537.
4. Neniţescu, C. D. Chimie organică, I Ediţia a VI-a, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966, p. 153, 824.
5. Neniţescu, C. D. Chimie generală, Ediţia a II-a Ed. tehnică Bucureşti, 1963, p 311
6. Jumanca, V., Igna, M., Pascariu, A. şi Oancă, M. Brevet RSR nr. 55854, 1968
7. Jumanca, V. Rev. de Chimie 25, nr. 1, 1974, p. 27—29.
8. Jumanca, V, Pascariu, A., Balogh, R., Ulmeanu V., Brevet RSR nr. 55904, 1971.
9. Reutov, O. A. Probleme teoretice al chimiei organice. Ed Academiei Republicii Populare Române, 1964, p. 232—233.

▲ ▲ ▲

recenzie

DIE ELEMENTE Gmelin, HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE. (Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 8. Transuranica) (Gmelin, **Manual de chimie anorganică**), supliment la ediţia a 8-a, vol 8, Transuranice, partea A, 2, Elementele), Verlag Chemie-GmbH-Weinheim/Bergstrasse, 1973, XIII+424 p., cu 124 fig., format 250×147 mm.

Partea A, 2 din volumul 8, suplimentar al ediţiei a 8-a a lui Gmelin tratează acele probleme care nu sînt legate direct de o anumită stare chimică, şi anume probleme de fizică nucleară, de preparare, de obţinere şi de aplicare, de structură electronică şi de spectre de analiză etc., din care cauză structura acestei părţi este mai eterogenă, în comparaţie cu alte volume.

Materialul prezentat este sistematizat în două capitole.

Primul capitol se referă la proprietăţile generale ale atomilor şi ale ionilor elementelor: teoria actinidelor, structura electronică a actinidelor, contracţia actinidelor, configuraţii electronice excitate, stări de oxidare, orbitali, parametri de repulsie electronică, energie de cuplare de spin, efectele cîmpului cristalin etc. Studiul spectrelor de emisie, absorbţie, luminiscenţă, raze X şi Mössbauer este tratat într-un capitol aparte, amplu dezvoltat. De asemenea, s-a dat atenţie deosebită problemelor de chimie analitică, indicîndu-se toate metodele de identificare, separare şi determinare cunoscute pînă în prezent, cu specificarea metodelor de determinare a elementelor transuranice pentru scopuri de protecţia sănătăţii.

În continuare sînt arătate utilizările izotopilor plutoniului şi ale izotopilor altor elemente transuranice, precum şi prelucrarea tehnică a plutoniului, neptuniului şi elementelor transplutoniene. Legate de specificul elementelor transuranice, sînt arătate în continuare: comportarea în reactoare, a combustibililor nucleari şi suporturilor de iradiere, performanţele surselor de căldură şi consecinţele chimice ale reacţiilor nucleare ale elementelor transuranice.

Un capitol separat este rezervat problemelor de protecţia sănătăţii, securitatea muncii şi măsurilor de control la mînuirea elementelor transuranice. De asemenea, se abordează probleme referitoare la depozitarea şi controlul reziduurilor care conţin aceste elemente.

Volumul se încheie cu un capitol privitor la biologia elementelor transuranice.

Bibliografia cuprinde lucrările apărute pînă la sfîrşitul anului 1970 şi, în multe cazuri, lucrări apărute ulterior.

A. Ț. BADEV
D. I. DIMITROV*

Despre obținerea epoxistirenului prin oxidare directă în fază lichidă în prezența promotorilor de bor

D.C. 547.538.141:542.943

The possibilities of obtaining styrenoxide in a stage by styrene oxidation in liquid phase, in the presence of boron promoters, have been investigated. The efficiency of normal borate catalysts C_1-C_5 has been studied and the optimum conditions for the oxidative process have been established. The influence degree of the main kinetic factors has also been determined. The formation kinetics of the primary products has been studied and a hypothesis concerning the mechanism according to which the oxidation process takes place has been set forth. It has been established that the process can be selectively controlled with the obtention of oxigenated compounds while completely avoiding the thermo-oxidative polymcrization.

În ultimul timp, stirenoxidul a căpătat o importanță industrială în legătură cu producerea rășinilor epoxidice și a elastomerilor termostabili. Capacitatea mare de reacție a acestuia a făcut din el o materie primă de perspectivă pentru o serie de sinteze. Metodele tehnologice existente nu permit totuși, obținerea acestuia cu randament mai mare de 30% [1].

În prezent, stirenoxidul se obține prin hidroclorurarea stirenului, sau prin reacția lui Prilejaev [1,2].

Neajunsurile primei metode constau în numărul mare de stadii ale procesului și în purificarea grea a diclorurii și clorstirenului, ceea ce face ca produsul să fie destul de scump, iar al celei de-a doua, în costul ridicat al materiei prime.

Se experimentează și alte metode, ca, de exemplu, oxidarea stirenului în fază gazoasă eterogenă, însă rezultatele sînt contradictorii [2].

Un interes deosebit în această privință îl prezintă oxidarea stirenului în prezența sistemelor catalitice corespunzătoare sau a promotorilor.

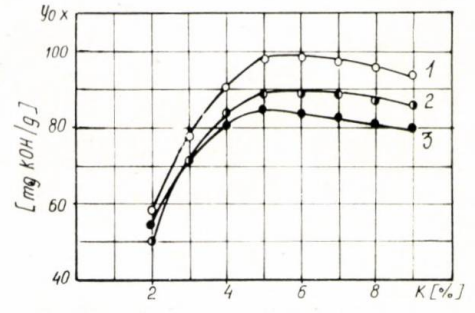


Fig. 1. Variația cifrei de iod în funcție de concentrație și de tipul catalizatorului:
1 — tri-*n*-propilborat; *2* — tri-*n*-butilborat; *3* — tri-*i*-propilborat.

Cercetările referitoare la autooxidarea și oxidarea inițiată a stirenului [3,4] au arătat că și la temperaturi relativ scăzute (40—50°C) se obțin oxizi și poliperoxizi. Paralel, s-au studiat cinetica formării produșilor primari în oxidat în diferiți promotori catalitici și, de asemenea, oxidarea cu inhibitori a stirenului [5,6]. În aproape toate cercetările au fost evidențiate dificultățile obținerii cu randamente ridicate a compușilor oxigenați din stiren. Desfășurarea procesului este influențată negativ de polimerizarea termooxidativă, care se desfășoară în paralel. Îmbunătățirile în această direcție se referă aproape în întregime la stadiul eficacității catalitice a unui mare număr de catalizatori.

Cercetările privind oxidarea în fază lichidă a olefinelor liniare și ciclice, în prezența complexului de eter boric [7,8,9], au arătat că procesul poate fi condus selectiv pînă la derivați hidroxi- și oxi-, prin limitarea strictă a desfășurării polimerizării termice și oxidative.

Scopul prezentelor cercetări a fost determinat de faptul că la oxidarea olefinelor aromatice conjugate nu s-a constatat formarea de compuși hidroxilați, procesul desfășurîndu-se în principal conform mecanismului cu formare de peroxid. În consecință, principala sarcină a fost găsirea mijloacelor de intensificare a procesului pentru obținerea stirenoxidului.

Metoda experimentală și examinarea rezultatelor

Toate experiențele au fost realizate într-o aparatură prevăzută cu sistem de barbotare pentru proces discontinuu [10]. Au fost luate probe din masa de reacție, care au fost supuse cromatografiei gazoase și analizei complete a grupelor funcționale [11].

Cercetările efectuate în scopul determinării concentrației optime a catalizatorilor de bor, pentru obținerea unui randament ridicat de stirenoxid (fig. 1), au arătat că borații cercetați cei mai eficienți sînt în intervalul 5—7%, valorile fiind exprimate în echi-

* Institutul politehnic de chimie industrială și metalurgie Sofia, R. P. Bulgaria

valent de acid boric, în ordinea: tri-*n*-propilborat, tri-*n*-butilborat şi tri-*i*-propilborat.

Pentru alegerea celui mai corespunzător promotorul din punctul de vedere al „selectivităţii" şi „eficacităţii", s-a făcut o analiză de dispersie a pătratelor hiper-greco-latine [4,5] stabilite după tabelele Fischer pentru pătratele ortogonale complete [12]. Un astfel de plan permite cercetarea influenţei diferiţilor factori în întregul domeniu cinetic şi conducerea procesului la un nivel informaţional ridicat şi cu exactitate statistică a datelor obţinute. În tabela 1 sînt arătaţi factorii de decizie în intervalul de variaţie.

Tabela 1

TABELA INIŢIALĂ DE CALCUL PENTRU STABILIREA PLANULUI PĂTRATIC HIPER-GRECO-LATIN, FACTORII DE DECIZIE ŞI INTERVALELE DE VARIAŢIE.

Nr.	Factori	Intervalele de variaţie				
1	Temperatura (°C)	a_1 50	a_2 60	a_3 70	a_4 80	a_5 90
2	Debitul de aer (l/h)	B_1 23	B_2 24	B_3 25	B_4 26	B_5 27
3	Durata (h)	c_1 1	c_2 2	c_3 3	c_4 4	c_5 5
4	Tipul catalizatorului (—)	α MB	β EB	γ *n*PB	δ *n*BB	ε *n*AB

MB — metilborat, EB — trietilborat, *n*PB — tri-*n*-propilborat, *n*BB — tri-*n*-butilborat, *n*AB — tri-*n*-amilborat

Soluţiile pătratelor hiper-greco-latine care caracterizează producerea grupelor oxi, carbonil, carboxi şi eter arată că, dintre factorii cercetaţi, cea mai importantă influenţă asupra oxizilor o are debitul de aer, ce temperatura şi durata procesului favorizînd formarea grupelor carbonil şi carboxil. Rezultă că valorile relaţiilor *F* ale factorului „catalizator", la formarea grupelor oxi şi eter sînt aproximativ cu un ordin de mărime mai mari decît celelalte, ceea ce confirmă ipoteza că cea mai mare parte din compuşii eterici se formează datorită recombinării radicalilor RO·, obţinuţi prin reacţia de epoxidare directă a stirenului cu radicalii peroxidici $RO_2^{\cdot}$ [14].

Lipsa semnificaţiei factorilor care se referă la formarea acizilor dovedeşte că procesul de oxidare se desfăşoară selectiv pînă la compuşii oxigenaţi. În afară de aceasta, există şi tendinţa măririi valorii dispersiei abaterilor în timpul desfăşurării procesului.

Tabela 2

VALORILE CARACTERISTICE ALE SOLUŢIILOR PĂTRATELOR HIPER-GRECO-LATINE

Nr. crt.	Sursa dispersia	Grupele funcţionale cu conţinut de oxigen ale funcţiei F			
		oxi	carbonil	carboxil	eter
1	Factorul A	3,3282	7,9524	1,5922	1,1213
2	Factorul B	13,7734	1,2120	0,1011	3,8941
3	Factorul C	5,3516	4,9864	0,1456	2,9614
4	Factorul K	46,2500	9,8163	7,3534	8,6142
Dispersia abaterii		0,0128	0,0735	0,0900	0,1230

În domeniul cercetat al valorilor variabilelor independente, pe baza comparării randamentelor diferitelor clase de compuşi oxigenaţi, exprimate sub forma valorii medii a factorului „catalizator" $\bar{X}$med, în funcţie de tipul compusului eterului boric (tabela 3), rezultă următorii complecşi eterici:

Tabela 3

RANDAMENTUL DE COMPUŞI OXIGENAŢI, EXPRIMAT SUB FORMA „$\bar{X}$ MED", ÎN FUNCŢIE DE TIPUL COMPLEXULUI ETERULUI BORIC

Tipul de catalizator	Grupele funcţionale cu oxigen			
	oxi	carbonil	carboxil	eter
Trimetilborat	4,0540	2,6654	2,5180	1,8734
Trietilborat	4,0751	3,0246	3,0276	2,0421
Tri-*n*-propilborat	4,3959	2,8943	2,4215	2,6705
Tri-*n*-butilborat	4,3628	2,7887	2,9812	2,2517
Tri-*n*-amilborat	3,4875	1,9653	1,3143	1,6434

Observaţie: Datorită prezenţei efectelor interacţiunii secundare şi terţiare, rezultatele din tabelele 2 şi 3 au fost transpuse în log naturali ai mg KOH/g. La $\alpha = 0{,}05$ gradul de libertate al dispersiei tuturor factorilor $\nu_1 = 4$ şi numărul gradelor de libertate ale erorii $\nu_2 = 8$ se determină cu ajutorul lui F din tabelă (3,84).

a) pentru formarea compuşilor oxigenaţi: tri-*n*-propil-, şi tri-*n*-butilborat, care costă aproximativ la fel;

b) pentru compuşi carbonilici şi acizi: trietilborat;

c) pentru compuşi eterici: tri-*n*-propilborat.

În scopul studierii mai aprofundate a comportării celor doi boraţi, care sînt cei mai indicaţi pentru desfăşurarea procesului de oxidare dirijat pînă la formarea de oxizi, au fost stabilite şi realizate, într-un domeniu mai îngust; pentru tri-*n*-propilborat experimentul factorial complet de tipul 2^3 [15] şi, respectiv, pentru tri-*n*-butilborat planul optim D continuu [16, 17].

La primul borat (la temperatura 60—80°C, debitul de aer de 20—30 l/h şi timpul de 60—180 min) s-a obţinut prin analiza în regresie, următorul model statistic adecvat:

$$Y = 187{,}79 + 18{,}23\ X_2 + 11{,}31\ X_1 + 3{,}16\ X_3 + 0{,}84\ X_1X_2 - 1{,}87\ X_2X_3$$

Pe baza coeficienţilor numerici de corelare, care demonstrează relaţia foarte liniară dintre cifra de oxigen şi factorii studiaţi, s-a stabilit că, din punctul de vedere al influenţei, ordinea acestor factori este: temparatură, debit, timp.

Prin deplasare pe direcţia gradientului a fost stabilit regimul: $V = 23$ l/h, $t = 75$°C, $\tau = 190$ min, iar cifra de oxigen a masei de reacţie a fost de 176,2 mg KOH/g, la o selectivitate de 86%.

Vitezele medii instantanee de formare a grupelor funcţionale care conţin oxigen, respectiv debitul dublelor legături exprimat ca o funcţie de debitul de aer (fig. 2), servesc pentru o bună caracterizare a procesului de oxidare în intervalul primelor 60 min.

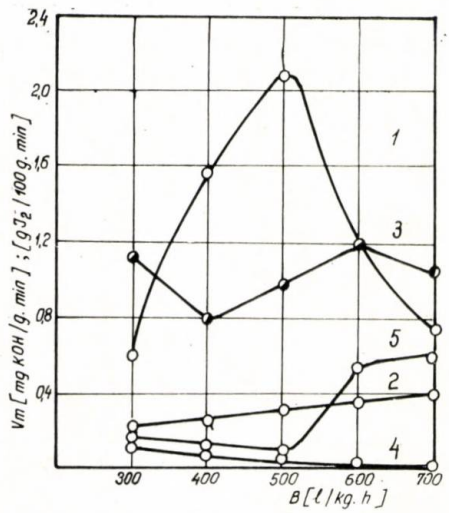


Fig. 2. Viteza medie de formare a grupelor funcţionale cu oxigen, respectiv debitul dublelor legături în funcţie de debitul de aer pentru oxidarea stirenului, în prezenţa tri-*n*-propilboratului 5% echivalent în acid boric: *1* — oxi; *2* — acid; *4* — eter; *5* — carbonil; *3* — debitul dublelor legături.

Evident, se formează o cantitate maximă de oxizi la 70°C şi 25 l/h. Deoarece curbele care redau formarea acizilor şi eterilor complecşi au aspect aproape liniar şi se caracterizează printr-o viteză medie scăzută, în cazul compuşilor carbonilici există o dependenţă de forma „S" care demonstrează nu numai caracterul autocatalitic al procesului, dar şi schimbarea mecanismului lor de formare. Viteza mare de formare şi de epuizare a compuşilor oxigenaţi în prezenţa complexului eterului boric arată că cea mai mare parte se formează conform reacţiei de atac direct:

$$MO_2CH_2CH.AR \rightarrow MO^{\bullet} + H_2C\overset{O}{\diagdown\!\diagup}CH.Ar$$

al dublei legături cu radicalii $RO_2^{\bullet}$, conform reacţiei lui Prilejaev. Acest lucru confirmă şi formarea complexului intermediar de tipul donator-acceptor [18] între produsele primare ($RO_2^{\bullet}$ şi ROOH) şi promotorul de bor, fapt demonstrat de variaţia puternică a valenţei în spectrul în infraroşu în domeniul 3 200—3 400 cm^{-1}.

Nu este exclus ca, în cazul dat, formarea compuşilor carbonilici să se realizeze în special prin intermediul oxidului, ceea ce corespunde cu valoarea cifrei de iod şi cu creşterea celorlalte cifre funcţionale, în timp ce temperaturile ridicate favorizează formarea polimerilor [3] de tipul $MO[OCH_2\ CRR_1\ O^{\bullet}]_n$ şi $R_2OCH_2CRR_1O$ a căror descompunere este însoţită de compuşi carbonilici.

Studiul oxidării în fază lichidă a stirenului în mediu de hidrocarburi aromatice halogenate [19], cu scopul limitării procesului de polimerizare, a arătat că cel mai indicat mediu pentru formarea oxizilor este monoclorbenzenul cu concentraţie de 65%. Din relaţia „viteza instantanee medie — debitul de aer" (fig. 4) s-a stabilit că se obţin cele mai mari valori la oxizi, iar toate curbele prezintă valori maxime la 25 l/h. La valori mai mari ale acestui debit are loc o frînare a procesului, ca urmare a transformării oxizilor în compuşi carbonilici, care, la rîndul lor, continuă să se oxideze pînă la acizi, în condiţiile regimului caracteristic de difuziune.

Urmărind influenţa în timp a debitului, la formarea stirenoxidului (fig. 3) la 70°C, se constată următoarele:

a) sub şi peste 25 l/h se obţin cele mai scăzute randamente la oxizi;

b) la 15 şi 20 l/h curbele prezintă valori maxime la timpul de 3 şi 5 ore, în timp ce la 30 şi 35 l/h ating valorile maximale în intervalul primei ore.

Analizînd cinetica formării grupelor funcţionale care cuprind oxigen în funcţie de scăderea cifrei de iod se poate stabili că debitele mari accelerează procesul formării compuşilor poliperoxidici.

Înlocuirea tri-*n*-propilboratului cu tri-*n*-butilborat este necesară pentru o regenerare mai uşoară a promotorului folosit din oxidatul obţinut.

Planul optim *D* continuu pentru trei variabile a cuprins următoarele valori ale factorilor de bază:

— temperatura (X_1) 65—85°C;
— debitul de aer (X_2) 23—32 l/h;
— timpul (X_3) 60—240 min,

iar ca mărimi obiective au fost studiate randamentul de oxizi şi debitul de olefină la limitarea cifrei de iod sub 30 mg KOH/g. Pe baza modelelor matematice adecvate obţinute:

$$Y_{OK} = 60{,}88 + 14{,}21\ X_1 + 0{,}75\ X_2 - 8{,}10\ X_3 + 7{,}25\ X_1X_2 - 11{,}76\ X_1X_3 - 2{,}19\ X_2X_3 + 12{,}52\ X_1^2 + 19{,}38\ X_3^2 - 15{,}68\ X_2^2$$

$$Y_{of} = 135{,}02 - 8{,}68X_1 - 1{,}97X_2 - 5{,}43X_3 - 5{,}14X_1X_2 - 6{,}71X_1X_3 + 1{,}28X_2X_3 - 2{,}09X_1^2 + 8{,}13X_2^2 - 11{,}73X_3^2$$

Prin metoda descreşterii celei mai rapide au fost determinate condiţiile optime pentru desfăşurarea procesului de oxidare, T = 83,5°C, B = 29 l/h şi τ = 90 min. cu cifra de oxigen 145,70 mg KOH/g. Compararea valorilor coeficienţilor de corelare arată că cea mai importantă influenţă asupra randamentului

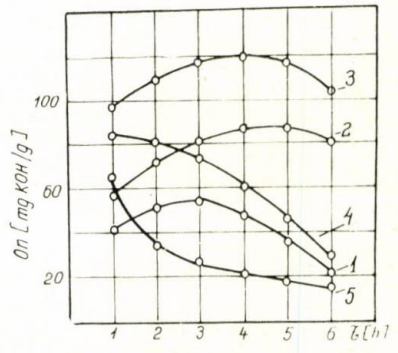


Fig. 3. Variaţia cifrei de iod în timp la oxidarea stirenului în prezenţa tri-*n*-propilboratului 5% echivalent în acid boric:
1 — 15 l/h; *2* — 20 l/h; *3* — 25 l/h; *4* — 30 l/h; *5* — 35 l/h la temperatura de 70°C.

de oxizi, în sens pozitiv, o au temperatura şi debitul de aer. Semnul negativ al coeficientului lui „X_3" implică ridicarea duratei procesului printr-o combinare corespunzătoare celorlalţi doi factori.

În domeniul optim acţiunea promotorului boric a fost combinată cu acţiunea simultană a oxizilor metalici introduşi, care fac parte din grupele a doua, a treia, a patra, a şasea, şi a opta a sistemului periodic, şi, de asemenea, cu acţiunea unor promotori organici (tabela 4). S-a dovedit că cea mai mare

Tabela 4

OXIDAREA STIRENULUI ÎN REGIMUL OPTIM LA DIFERITE COMBINAŢII ALE COMPLEXULUI ETERULUI BORIC CU PROMOTORI ORGANICI ŞI ANORGANICI

Sistemul catalitic	Cifre de oxigen, mg KOH/g	Cifre de iod, g iod/100 g
Tri-*n*-butilborat + ZnO	137,0	174,0
Tri-*n*-butilborat + MgO	148,6	162,2
Tri-*n*-butilborat + CaO	167,0	157,8
Tri-*n*-butilborat + FeO	140,4	165,2
Tri-*n*-butilborat + Al_2O_3	149,3	161,1
Tri-*n*-butilborat + Co_2O_3	180,2	146,1
Tri-*n*-butilborat + TiO_2	154,8	160,5
Tri-*n*-butilborat + ZrO_2	132,7	170,2
Tri-*n*-butilborat + CrO_3	195,4	142,9
Tri-*n*-butilborat + 5% CrO_3 în nitrobenzen	140,9	170,1
Tri-*n*-butilborat + aldehidă benzoică (aldehidă benzoică: stiren = 1 : 6,5)	152,1	161,4
Tri-*n*-butilborat + nitrobenzen (nitrobenzen + stiren = 65:35%)	116,8	187,2

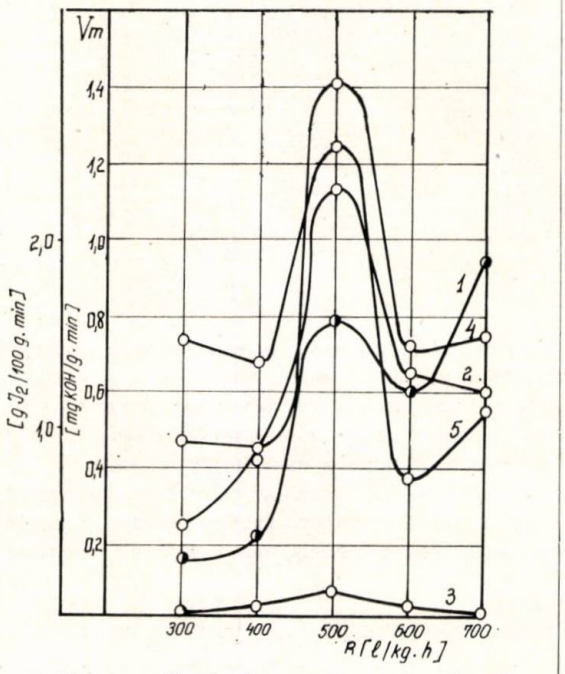


Fig. 4. Viteza medie de formare a grupelor funcţionale cu oxigen, respectiv debitul dublelor legături în funcţie de debitul de aer la oxidarea stirenului în mediu de clorbenzen în prezenţa tri-*n*-propilboratului 5% echivalent în acid boric:

1 — debitul dublelor legături; *2*, *3*, *4*, *5* — debitul grupelor acid, eter, oxi şi carbonil.

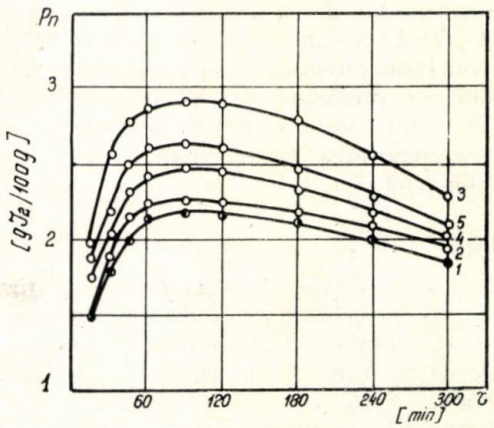


Fig. 5. Cinetica formării şi descompunerii produselor primare (peroxizi) cu diferiţi promotori catalitici, în funcţie de timp:

1 — tri-*n*-butilborat; *2* — tri-*n*-butilborat + CaO; *3* — tri-*n*-butilborat + CrO_3; *4* — tri-*n*-butilborat + TiO_2; *5* — mediu de nitrobenzen.

influenţă asupra formării oxizilor o are combinaţia tri-*n*-butilboratului cu 1% CrO_3 sau Co_2O_3.

Deosebit de indicat pentru limitarea proceselor de polimerizare s-a dovedit sistemul tri-*n*-butilborat + + CrO_3 + $C_6H_5NO_2$, la care scăderea cifrei de iod corespunde în întregime compuşilor oxigenaţi formaţi.

Dintre promotorii organici cercetaţi, cel mai indicat pentru stiren s-a dovedit amestecul de borat şi aldehidă benzoică, în proporţie de 1 : 6,5. Creşterea cantităţii de aldehidă benzoică peste limitele indicate nu duce la creşterea randamentului de oxizi, din cauza accelerării reacţiei:

$$C_6H_5COOH + C_6H_5CHO \rightarrow 2C_6H_5COOH$$

care duce la consumarea ambelor produse.

Pentru clarificarea rolului promotorilor folosiţi în procesul de oxidare, s-au studiat comparativ cinetica formării produşilor primari (fig. 5) în timp şi cinetica formării tri-*n*-butilboratului. Datele rezultate au arătat următoarele:

a) cea mai ridicată cifră de peroxid se obţine prin introducerea oxizilor metalici cu valenţă variabilă. Este foarte probabil că aceştia îşi exercită influenţa, în special, în stadiul iniţierii moleculei, iar peroxizi care rezultă în consecinţă sînt blocaţi de promotorul de bor. Nu este exclus ca acţiunea compuşilor de titan în procesul de oxidare să fie analogă acţiunii promotorilor de bor, avîndu-se în vedere structura electronică a atomului de titan;

b) dacă se compară curbele cinetice pentru autooxidare şi oxidare cu adaos de CaO, tri-*n*-butilborat şi CaO + tri-*n*-butilborat, se poate constata că rolul oxidului de calciu constă, în principal, în legarea apei de reacţie, care altfel reduce activitatea catalizatorului [18]. Această constatare este confirmată de rezultatele obţinute la oxidarea în mediu slab alcalin.

Trebuie remarcat faptul că în cazul folosirii catalizatorului tri-*n*-butilborat procesul de oxidare se desfăşoară foarte selectiv, spre deosebire de cazul

cînd se foloseşte tri-*n*-propilborat. Valoarea maximă a randamentului de stirenoxid în concentraţie de 80—84% (vol.) se află în intervalul 88—94%.

În concluzie, procesul oxidării în fază lichidă a stirenului în prezenţa complecşilor eterilor borici poate fi condus selectiv, pentru obţinerea stirenoxidului, polimerizarea termooxidativă fiind în întregime eliminată.

Concluzii

S-a studiat oxidarea în fază lichidă a stirenului în prezenţa promotorilor de bor, stabilindu-se că concentraţia optimă a complexului eterului boric faţă de oxizii formaţi este de 5—7% echivalent în acid boric.

Cu ajutorul metodelor statistice matematice au fost stabilite cele mai corespunzătoare regimuri pentru desfăşurarea procesului de oxidare şi s-a verificat eficacitatea catalitică a boraţilor normali C_1—C_5.

S-a stabilit influenţa factorilor principali asupra desfăşurării procesului: temperatura, debitul de oxidant şi durata procesului.

În domeniul optim, s-a cercetat acţiunea combinată a complexului eterului boric şi a cîtorva oxizi metalici cu valenţă variabilă şi, de asemenea, a unor promotori organici. S-a stabilit că sistemul cel mai corespunzător este tri-*n*-butilborat + 1% CrO_3.

S-a studiat şi cinetica formării produşilor primari în regimul optim şi s-a exprimat o părere asupra mecanismului de desfăşurare a procesului de oxidare.

Bibliografie

1. Iukelson, I., Tehnologija ocnovnovo organičškovo sinteza, Ed. Himiia, Moskva, 1968.
2. Lebedev, N., Himia i tehnologhia osnovnovo organicesckovo i neftehimiceskovo sinteza, Ed. Himiia, Moskva, 1971.
3. Jolling, C., Svobodnie radikali v rastvore, Ed. Nauka, Moskva, 1969.
4. Emanuel, N., Maizus, E., Denisov, T., Cepnie reakţii okislenia uglevodorodov v zidkoi faze, Ed. Nauka, Moskva, 1965.
5. Howard, J., Ingold, K., Canad. J. Chem., **41**, 1963, p. 1744.
6. Brownlie, I., Ingold, K., Canad. J. Chem., **45**, 1967, p. 2427.
7. Dimitrov, D., Angelov, V., Badev, A. Rev. Chim., **23**, 1972, p. 519.
8. Dimitrov, D., Angelov, V., Badev, A., Badeva, V. Rev. Chim. **24**, 1973, p. 89.
9. Badev, A., Dimitrov, D., Angelov, V., Rev. Chim. **24**, nr. 11, 1973.
10. Dimitrov, D., Angelov, V., Badev, A. Khim. i ind. **15**, nr. 3, 1974.
11. Gugliemo, M. Micrometodi per l'indetificatione di sostanze organich. Rieti, Tip. Nobili, 1963.
12. Hiks, C., Osnovniie principy planirovania eksperimenta, Ed. Mir, Moskva, 1967.
13. Markova, E., Lisenkov, A. Planirovanie eksperimenta v usloviiah neodnopodnostei, Ed. Nauka, Moskva, 1973.
14. Dimitrov, D., Badev, A., Angelov, V., Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974.
15. Angelov, W., Badev, A., Dimitrov, D. 11-Diskussionstagung „Prozess und Systemtechnik und Technische Reaktionsführung", Magdeburg, R. D. Germană, 1973, Chem. Tech., **25**, 1973, p. 565.
16. Vučkov, I., Ermuratskii, P., Krug, G., Leckii, E., Nikiforovqa, E. Trudi MEI, nr. 68, Moskva, 1969.
17. Leckii, E., Bičkov, I., Ed. An. S.S.S.R. Tehničeskaia kibernetika, nr. 2, 1970, p. 320.
18. Dimitrov, D., Badev, A., Angelov, V., Rev. Chim., **25**, nr. 3, 1974.
19. Badev, A., Dimitrov, D., Vučkov, I., Angelov, I., Dokladi, tia Ita mezdunarodna konferencia po OAEI, Vraca, 1973.

* * *

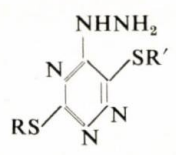
brevete

DERIVAŢI DE 3-ALCHIL-TIO-5-HIDRAZINO-AS-TRIAZINĂ ŞI UN PROCEDEU PENTRU PREPARAREA LOR

BREVET NR. 55849

Invenţia se referă la obţinerea unor noi derivaţi din clasa as-triazinelor, produşi cu acţiune farmacologică, precum şi la un procedeu pentru prepararea lor.

Derivaţii de 3-alchil-tio-5-hidrazino-as-triazină, conform invenţiei, au formula generală:



în care: R = $-(CH_2)_n-CH_3$, R′ = $-(CH_2)_m-R''$, *m*: 0—5, *n*: 0—1, R″ = CH_3, R″ = C_6H_5.

Procedeul de preparare se caracterizează prin faptul că aceşti derivaţi se pot obţine prin tratarea 3,5-dialchil-tio-6-alchil/aril-tio-as-triazinei cu hidrat de hidrazină de 80%, în mediul alcoolic (metanol, etanol, propanol sau izopropanol), la temperatura de reflux a mediului de reacţie.

Invenţia prezintă avantajul că permite elaborarea unui procedeu pentru prepararea unor noi produşi cu acţiune farmacologică (antimetabolice, antibacteriene, antivirotice).

Autori:
chim. Carol Cristescu

Titular:
Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, Bucureşti.

Dosar nr.: 63737
Data înregistrării: 25.06.1970
Data publicării: 02.08.1973

Int. cl.: C 07d 55/00
Cl.: 12p, 10/05
C.Z.U.: 547.873

CLAUDIA PANAIT
AURELIA MEGHEA

Săruri de tip Reinecke cu unii produși de oxidare a dimetilanilinei

D.C. 547-552

Reinecke type Salts with tetramethylbenzidine: $R^-TMB^{\cdot+}$ and its oxidated quinonediimine form: $R_2^-TMB^{2+}$ ($R^-=[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$, $TMB^{\cdot+}=(CH_3)_2\overset{+}{N}C_6H_4$ $C_6H_4\overset{\cdot+}{N}(CH_3)_2$, $TMB^{2+}=(CH_3)_2\overset{+}{N}C_6H_4:C_6H_4\overset{+}{N}:(CH_3)_2$) was prepared. The formulation as salts of these compounds was made on the ground of their UV,V and IR spectra, analysed by comparison with those of dimethylaniline reineckate (DMAHR) and of ammonium reineckate (NH_4R).

Într-o lucrare anterioară [1], produșii de oxidare a dimetilanilinei (DMA) cu $NaClO_2$ în mediu acid — tetrametilbenzidina (TMB), monocation-radicalul de tip semichinonic (TMB^+) și chinondiimina (TMB^{2+}) — au fost caracterizați prin spectrele lor electronice și RES.

În scopul stabilirii altor metode de identificare a acestor produși s-a studiat reacția dintre sarea Reinecke —NH_4 $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ și DMA, TMB și TMB^{2+}.

Deși reineckatul dimetilanilinei a fost sintetizat încă din anul 1936 de către C a r l s o h n [2], abia în 1962 [3] i s-a determinat spectrul de absorbție în vizibil, și s-a presupus o metodă de determinare spectrofotometrică, fără interpretarea spectrului. Celelalte domenii ale spectrului (U.V. și I.R.) nu au constituit pînă în prezent obiectul unor cercetări.

De aceea, această lucrare, pe lîngă importanța practică legată de identificarea unor produși de oxidare a aminelor aromatice, prin problemele structurale ridicate de interpretarea spectrelor electronice și IR, ar putea prezenta interes și în studiul sărurilor de tip Reinecke a numeroși coloranți.

Partea experimentală

Preparare. Pentru sinteza reineckaților de DMA și TMB s-a utilizat metoda propusă de C a r l s o h n [2]. Reineckatul formei oxidate (TMB^{2+}) a fost obținut prin precipitare cu reactiv Reinecke 2 % din soluția de dichinonă (TMB^{2+}), obținută atît în sistemul DMA. HCl-$NaClO_2$, cît și TMB.HCl-$NaClO_2$, în mediu apos, acidulat. Analiza elementară (tabela 1) indică o puritate mai mare pentru produsul format prin oxidarea DMA, în consecință, în acest studiu s-a folosit această cale de sinteză.

Tabela 1

REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTARE

Compus	C		H	
	găsit	calculat	găsit	calculat
DMAHR	33,8	32,7	3,93	4,09
TMB^{2+} R_2^- din DMA	36,8	32,8	2,63	3,63
TMB^{2+} R^- din TMB	33,5	32,8	3,59	3,63

Spectrele electronice. Spectrele de reflexie în domeniul UV, și V (220—700 nm) au fost obținute cu un spectrofotometru Carl Zeiss-Jena, tip VSU_1, iar spectrele de absorbție în soluție — cu un spectrofotometru VSU_2. S-au folosit soluții în metanol, cu concentrații de 5.10^{-5}—10^{-4}M, pentru domeniul UV, și de 10^{-3}M, pentru vizibil. În figurile 1 și 2 sînt redate spectrele electronice de reflexie și, respectiv, în soluție, iar în tabela 2 sînt prezentate atribuțiile benzilor.

Spectrele în IR (tabela 3), atît pentru amine, cît și pentru sărurile complexe, au fost înregistrate, în bromură de potasiu, cu un spectrofotometru tip UR-20. Pentru DMA și TMB, s-au înregistrat și spectrele în soluție de CCl_4.

Interpretarea datelor experimentale.

Spectrele electronice. Spectrul electronic în vizibil și UV al reineckatului dimetilanilinei este identic cu cel al reineckatului de amoniu (NH_4R), atît în reflexie, cît și în absorbție (tabela 2.) Aceasta indică existența aceleiași sfere de coordinație a cromului trivalent.

La lungimi de undă mai mici de 260 nm, apar modificări în alura celor două spectre, datorită unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ proprii dimetilanilinei [1]; ionul amoniu nu absoarbe în acest domeniu. Se regăsesc benzile slabe: $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ și $^4T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ [4] la 525 și 395 nm, ca urmare a tranzițiilor *d-d* ale cromului trivalent octaedric, precum și banda intensă de la 310 nm, care poate fi atribuită unei tranziții cu transfer de sarcină.

Spectrul de reflexie al reineckatului tetrametilbenzidinei prezintă aceeași alură. Se menține banda de la 520 nm, în timp ce banda de la 395 nm apare

În UV se menține banda cu transfer de sarcină de la 310 nm a ionului complex $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$.

Spectrul de absorbție în soluție metanolică al reineckatului de TMB este mai bine rezolvat decît cel în reflexie. Se menține banda $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, de la 520 nm, datorită tranziției *d-d*, iar banda permisă ca spin $^4T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, care în reflexie apărea ca o inflexiune, apare în soluție, la 395 nm, bine rezolvată. doar ca o inflexiune datorită, probabil, suprapunerii la 310 nm a benzii intense $\pi \rightarrow \pi^*$ a TMB peste banda cu transfer de sarcină a complexului.

Spectrul de reflexie al reineckatului formei oxidate, TMB^{2+}, prezintă în vizibil o bandă intensă largă, care acoperă tranzițiile *d-d* ale Cr^{3+} octaedric. Se recunoaște aici prezența benzii de la 460 nm [1], caracteristică cromoforului ionic al chinondiiminei. În plus, apar două benzi de intensitate mică, la 420 și 470 nm, caracteristice celor două trepte de oxidare a TMB: $TMB^{\cdot+}$ și TMB^{2+}, datorită unor interacțiuni complex-solvent.

Spectrul de absorbție în vizibil al reineckatului de TMB^{2+} în metanol prezintă, de asemenea, o rezolvare mai bună, decît cel de reflexie. Apare banda d-d de la 520 nm, cea de la 470 nm, caracteristică TMB^{2+}, apare doar ca un umăr, iar la 395 nm, unde era de așteptat banda cîmpului liganzilor, un palier. Prin urmare, spectrul electronic, în soluție metanolică, al acestui compus indică mai evident, decît spectrul de reflexie, prezența celor doi ioni: $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$ și TMB^{2+}.

Modificările spectrelor de absorbție în soluții metanolice ale celor doi compuși: reineckat de TMB și de TMB^{2+}, față de spectrele de reflexie, indică instabilitatea lor în soluție în raport cu starea solidă, ca urmare a unor interacțiuni de ionizare și solvoliză, favorizate atît de volumul mare al ionilor din sfera externă a complexului, cît și de natura protolitică a solventului.

Spectrele în IR. Comparînd spectrele în IR ale reineckatului DMA cu cel al reineckatului de amoniu (tabela 3) se regăsește la 2 080—2 100 cm^{-1} vibrația foarte intensă, caracteristică grupării NCS^-, din sfera internă a complexului, legată de ionul central prin azot. De asemenea, se regăsesc vibrațiile de la 705, 1262, 3150, 3230 și 3315 cm^{-1}, caracteristice amoniacului ca ligand în sfera internă de coordinație a complexului. Acestea pledează pentru existența aceluiași ion complex $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$, în ambii compuși.

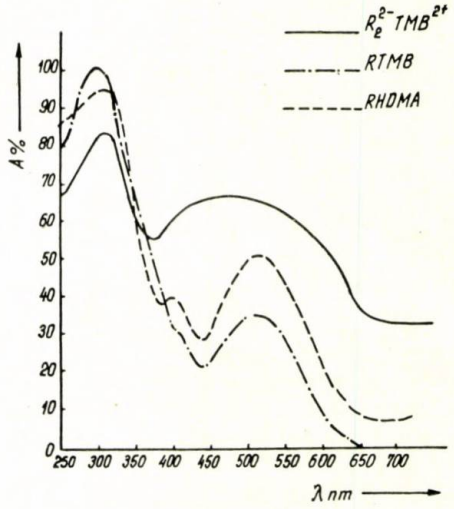


Fig. 1. Spectrele electronice de reflexie.

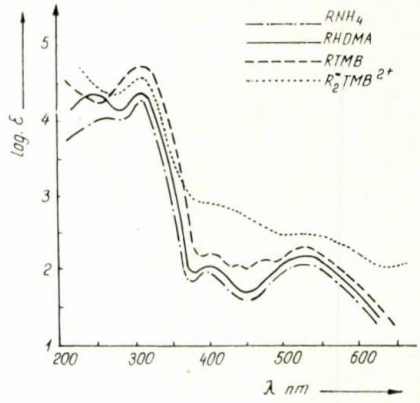


Fig. 2. Spectrele electronice în soluție de CH_3OH.

Spectrul în IR al reineckatului de DMA prezintă unele modificări față de cele ale ligandului liber și clorhidratului său (DMA.HCl): dispariția benzii intense de la 1 348 cm^{-1}, atribuită vibrației $\nu_{C\ inel-N}$, [5], apariția unei benzi medii la 1 389 cm^{-1}, atribuită vibrației $-N^+-H$ (în DMA.HCl ea apare la 1 387 cm^{-1}) [6], apariția unei benzi noi la 2 745 cm^{-1}, caracteristică grupării dimetilamino protonate [6].

Vibrația intensă de la 1 400 cm^{-1}, caracteristică grupării NH^+_4, bine rezolvată în NH_4R, nu mai apare

Tabela 2

CARACTERISTICILE SPECTRELOR ELECTRONICE

Tranziții λ max, nm / Compus	$^4A_{2g}(t_{g2}^3) \rightarrow {}^4T_{2g}(t_{2g}^2 e_g^1)$		$^4T_{2g}(t_{2g}^3) \rightarrow {}^4T_{1g}(e_g^1)$		C_T		Ligand $\pi \rightarrow \pi^*$, cromofor ionic	
	reflexie	soluție	reflexie	soluție	reflexie	soluție	reflexie	soluție
NH_4R	520	525	395	395	308	310		
DMAHR	510	520	395	395	306	308		245
TMB $+R^-$	510	520	395 umăr	395	306	306	310	310,420,470
$TMB^{2+}R_2^-$	525 umăr	520	—	390 umăr	308	308	470	470

Tabela 3

VIBRAȚII CARACTERISTICE ÎN DMAHR

DMA. HCl	DMA	NH_4R	DMAHR	Atribuții
		715 (i)	700 (fi)	rock NH_3
	871 (m)		897 (m)	ν_{C-H}
	950 (i)		948 (s)	$\nu^{S}_{C-N-C\ (NMe)_2}$
	994 (i)		988 (i)	ν_{inel}
		1261 (i)	1262 (fi)	$\delta^{S}_{NH_3}$
	1348 (fi)			$\nu_{C_{inel}-N}$
1387 (i)			1389 (m)	ν_{N-H}
1490 (fi)	1490 umăr 1512 (fi)		1481 (i) 1499(i)	ν_{C-C}
		2050 2100 umăr 2122 (fi)	2080— 2100 (fi)	$\nu_{C=N}$
2750 (s)			2745 (s)	ν^{+}_{N-H}
	2807 (i)			
2850 (s)	2848 (s)		2855 (s)	
	3032 (s)			$\nu_{C-H}\ (NMe_2)$
	3068 (s)		3046 (s)	
	3097 (s)			
		3150 (fs)	3150 (m)	
		3230 (s)	3224 (i)	ν_{NH_3}
		3315 (s)	3310 (m)	

în RHDMA, ca urmare a substituției NH^{+}_4 cu $DMAH^{+}$.

Celelalte benzi, caracteristice DMA, se regăsesc în RHDMA, cu unele modificări în poziție și intensitate. De exemplu, banda foarte intensă a DMA, de la 1 512 cm^{-1}, atribuită unei vibrații C-C_{inel} [7], care prezintă un umăr la 1 490 cm^{-1}, este bine rezolvată în complex într-un dublet intens la 1 481 și 1 499 cm^{-1}.

Formularea reineckatului dimetilanilinei, rezultată din analiza spectrului electronic și în IR, este cea a unei sări: $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^{-}NH^{+}(CH_3)_2C_6H_4$, în care dimetilanilina intră sub formă protonată în sfera externă de coordinație.

Analiza spectrului în IR al reineckatului de TMB indică prezența vibrațiilor caracteristice ale grupărilor NCS și NH_3 din sfera internă a anionului complex reineckat, cît și a benzilor tetrametilbenzidinei, cu mici modificări. Nu se regăsește însă banda din jurul frecvenței de 1 400 cm^{-1}, caracteristică grupării amino protonate -$\overset{+}{N}$-H.

Comparînd spectrele în IR, în stare solidă, ale TMB și compusului radicalic, de tip semichinonic $TMB^{\cdot+}Cl^{-}$ [1], benzile apar identice, atît ca poziție, cît și ca intensitate. Acest lucru este de așteptat întrucît vibrațiile legăturilor de tetrametilbenzidină ar fi puțin perturbate de pierderea unui electron de tip *n* al azotului.

Acestea se corelează cu formularea reineckatului de tetrametilbenzidină ca o sare de tipul:

$$[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^{-}(CH_3)_2\ddot{N}C_6H_4.C_6H_4\dot{\overset{+}{N}}(CH_3)_2$$

Formularea este susținută și de apariția în spectrul electronic de absorbție a benzii slabe de la 420 nm, caracteristică tranziției n $\rightarrow \pi^{*}$ a $TMB^{\cdot+}Cl^{-}$ (1).

În cazul reineckatului formei chinondiiminice, de asemenea nu apare în spectrul în IR vibrația caracteristică grupării $\overset{+}{N}$-H, regăsindu-se celelalte tranziții ale anionului complex, precum și ale cationului organic. Spectrul în IR și spectrul electronic, care prezintă în vizibil banda intensă de la 470 nm, pledează pentru formularea acestui compus ca: $[Cr(NCS)_4(NH_3)]_2^{-}(CH_3)_2\overset{+}{N} : C_6H_4 : C_6H_4 : \overset{+}{N}(CH_3)_2$. La aceeași formulare ca direineckat s-a ajuns și din analiza elementară.

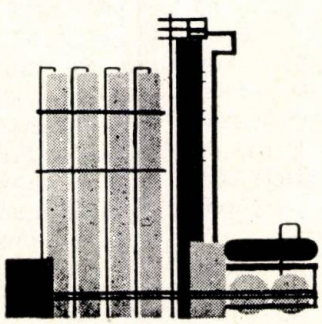
Concluzii

S-au preparat sărurile de tip Reinecke cu tetrametil benzidină și forma ei oxidată, chinondiiminică.

Spectrele în UV, V și IR ale acestor compuși, analizate comparativ cu cele ale reineckatului de dimetilanilină și ale reineckatului de amoniu, impun formularea lor ca niște săruri, amina intrînd în sfera exterioară de coordinație.

Bibliografie

1. Meghea, A. și Panait, C. Anal. Univ. București (ser. St. Nat. Chimie) **1**, 1974.
2. Carlsohn, H. J. prakt. Chem., **147**, 1936, p. 29
3. Krausz, I. și Kovacs, J. Ann. Univ. Sci. Budapest Rolando Eotvos Nominatae, Sect. Chim. **4**, 1962, p. 37
4. Gănescu, I. Teodorescu M. și Lepădatu, C. I., Z. Phys, Chem. **74**, 1971, p. 11
5. Katritzky, A. R. și Jones, R. A. J. Chem. Soc. 1959, p. 3674
6. Koji Nakanishi—Toshio Goto și Mamoru Ohashi Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 1957, p. 403
7. Katritzky, A. R. și Lagowski, I. M. J. Chem. Soc. 1958, p. 4 155



CORNELIU COCIAȘU

Valoarea nutritivă a proteinelor petrochimice

Dezvoltarea organismelor monocelulare duce la obținerea, în afară de proteine și aminoacizi, a numeroși alți compuși valoroși, cum ar fi: monozaharide, oligo- și polizaharide, chitina, acizi nucleinici, nucleotide, vitamine, steride și lipide, care nu depășesc conținutul similar din drojdia obișnuită.

Biomasa de fermentație constituie astfel o sursă chimică potențială de compuși organici valoroși, care nu se pot obține prin metode convenționale, iar problema prelucrării complexe a acestora necesită studii extensive [1].

Biomasa trebuie să fie inofensivă pentru viețuitoare, iar produsele obținute din aceasta nu trebuie să se deosebească de cele similare, folosite curent în alimentație [2]. Mulți oameni manifestă neîncredere față de concentrația acizilor nucleici din drojdia obținută din *n*-parafine, fapt pentru care sînt propuse metode pentru reducerea conținutului acestora sub 1%, pentru a se preîntîmpina hiperuremia. Separarea acizilor nucleici nu este necesară cînd biomasa se utilizează pentru hrana animalelor [3]. În general, problema toxicității proteinelor este legată de puritatea *n*-parafinelor folosite ca materie primă.

n-Parafinele obținute pe scară industrială au o puritate care, nu depășește 98%. Impuritățile ce pot fi încorporate în proteine sînt hidrocarburile izoparafinice, naftenice și aromatice, iar printre aromatice, compușii de tipul 3,4-benzopirenului, care sînt cancerigeni. Din aceste motive, s-au impus teste și un control sever asupra compoziției și modului cum reacționează animalele hrănite cu proteine petrochimice.

Se cunoaște că și proteinele de natură vegetală prezintă o oarecare toxicitate. De exemplu, în făina de soia există proteine care inhibă activitatea tripsinei, fapt pentru care se supune unui tratament de detoxificare, ce inactivează inhibitorii tripsinei. Făina de soia, bogată în proteine, conține un alcaloid, gosizolul, care este toxic. Proteinele obținute prin fermentarea *n*-parafinelor pure sau din motorină nu devin toxice în timpul depozitării și nici inițial nu conțin substanțe dăunătoare organismului. Pentru eliminarea oricărui risc în ceea ce privește substanțele poliaromatice cancerigene cu punct de fierbere peste 500°C, s-a stabilit ca punct maxim de fierbere pentru motorină temperatura de 400°C, lăsînd un interval de siguranță de 100°C. În procedeele care folosesc *n*-parafină, aceasta trebuie să corespundă normelor impuse de Farmacopeea Britanică.

Grimmer a pus la punct o metodă precisă pentru determinarea hidrocarburilor aromatice din drojdii. Cu ajutorul acestei metode s-a constatat că drojdia alimentară conține 2—4 părți/miliard 3,4-benzopiren, pe cînd proteinele petrochimice obținute de către British Petroleum conțin numai 0,6—2,6 părți/miliard. Metoda a permis determinarea conținutului de 3,4-benzopiren din alimentele uzuale, constatîndu-se că acesta depășește, în general, 1 parte/miliard și, în unele cazuri, poate ajunge la 50—60 părți/miliard [4].

Acțiunea nutritivă și toxicitatea drojdiilor obținute din *n*-parafină și motorină de către British Petroleum au fost testate pe animale, începînd din anul 1962, de către Institutul central de cercetări pentru nutriție și alimentație și Institutul de cercetări agricole și produse biochimice, din Olanda. Testările au contribuit la determinarea unor condiții de lucru, care au permis obținerea biomasei în condiții competitive cu ale celor de origine animală sau vegetală.

Testele toxicologice au fost efectuate în trei serii experimentale — de scurtă durată, de durată medie și de lungă durată — pe șobolani, șoareci, cobai, cîini, diferite specii de păsări și pe pești. Aceste teste se continuă și în prezent, dar servesc mai mult pentru controlul biologic curent al produselor.

Testele de scurtă durată, extinse pe o perioadă de 6 săptămîni, atestă mai întîi siguranța pe care o prezintă produsele. Testele cu o durată medie — de 3 luni — și cele extinse la mai mult de 2 ani vizează, în primul rînd, toxicitatea proteinelor. În cazul acestor teste, în furaje s-au adăugat pînă la 30% drojdii, adică de 3 pînă la 6 ori cantitatea utilizată în mod curent. Aceste teste nu au prezentat efecte negative asupra constituției fizice și asupra sănătății animalelor în a căror hrană s-au introdus drojdii obținute de British Petroleum.

Pentru a se stabili efectul drojdiilor asupra fecundității și reproducerii, au fost cercetate multe generații de șoareci și prepelițe, obținîndu-se rezultate bune. De asemenea, nu sînt indicii cu privire la efectul cancerigen, ceea ce dovedește că ele sînt inofensive din punct de vedere toxicologic.

Determinările făcute și în alte țări (U.R.S.S., Franța, Japonia etc.) au arătat lipsa de toxicitate a proteinelor petrochimice. În probele de proteine realizate în Japonia s-au identificat cantități de 3,4-benzopiren de ordinul a 0,5 părți/miliard. Cercetările efectuate în anii 1970 și 1971 în Japonia, de către Consiliul de investigații sanitare și alimentare, cu ajutorul centrelor medicale din cadrul universităților, au arătat că în aceste proteine există cantități extrem

Tabela 1

COMPOZIȚIA PROTEINELOR PETROCHIMICE COMPARATIV CU PRODUSELE NATURALE

Analiză	Proteine BP		Proteine I.F.P.	Proteine Kyowa Hakko Kogyo Co.	Proteine Kanegafuchi Chemical Ind.	Proteine Dai Nippon Ink. and Chemicals	Proteine I.C.I.	Proteine din gaz metan	Făină de pește	Făină de soia	Făină de grîu	Făină de bumbac	Drojdie de bere	Carne de vacă	Recomandările FAO	Coeficientul lui Bender *
	n-parafine	motorină														
Apă % produs brut/uscat	4,2	5,2		5,8	4,4	5,2										
Azot % produs brut/uscat	10,4	11,3														
Proteine % produs brut/uscat				61,8	56,5	53,1										
Proteine brute (N × 6,25) % produs brut/uscat	70,5	65,0		65,6	59,2	56,1	83,0		62—65	45						
Lipide % produs brut/uscat	8,1	0,45		4,9	1,4	7,8	7,4									
Fibre brute % produs brut/uscat				5,7	4,2	6,5	0,05									
Cenușă % produs brut/uscat	6,0	7,9		5,6	7,7	5,7	8,6									
Extract liber de azot % produs brut/uscat				16,2	25,8	21,7										
Digestibilitatea pepsinei % produs brut/uscat	83,0	83,0		93,3		91,0										
Energia de metabolizare (kcal/kg)							3020									
— păsări	3050	2550														
— porci	3900	3500														
Aminoacizi (g/16gN):																
Izoleucină	5,3	5,0	4,8	4,5	4,8	4,89	3,6	5,0	4,6	5,4	3,3	4,0	2,1	6,0	4,2	4,3
Leucină	7,8	7,4	8,2	7,0	6,9	7,93	5,6	7,9	7,3	7,7	5,8	6,2	3,7	8,0	4,8	7,5
Lizină	7,8	7,4	10,7	7,3	6,9	9,91	4,9	5,3	7,0-7,7**	6,5	2,7	4,2	4,5	10,0	4,2	5,2
Lizină utilizabilă	7,8	7,2							6,3-7,0**	6,5						
Fenilalanină	4,3	4,8	4,3	4,3	4,3	3,95	2,9	5,2	4,0	5,4	5,7	5,2	2,1	5,0	2,8	4,8
Tirozină	4,0	3,6	3,4	3,2	3,54		2,1	3,8	2,9	2,7						
Cistină	0,9	1,1		1,1	1,2	1,71	0,5		1,0	1,4					2,0	2,7
Metionină	1,6	1,8	0,7	1,8	1,4	1,06	2,0	3,0	2,6	1,4	2,0	1,5	0,6	3,2	2,2	2,0
Treonină	5,4	4,9	3,2	4,5	5,1	5,38	3,8	4,9	4,2	4,0	3,3	3,5	2,1	5,0	2,8	4,1
Triptofan	1,3	1,4	1,7				0,7	2,7	1,2	1,5	1,2	1,6	0,6	1,4	1,4	0,8
Valină	5,8	5,8	6,3	1,4	1,2	1,01	4,3	6,2	5,2	5,0		5,0			4,2	5,0
Alanină	7,4	5,8		6,7	5,5	7,43	5,7	7,3								
Arginină	5,0	5,1		5,0	4,8	6,42	3,7	5,14	5,0	7,7	3,6		2,9	5,5		
Acid aspartic	9,2	10,0		9,3	10,4	10,79	7,1	9,1								
Acid glutamic	11,3	12,1		13,0	12,8	11,58	8,0	13,8								
Glicocol	4,8	4,5		2,0	2,3	3,01										
Histidină	2,1	2,1						1,6	2,3	2,4						
Prolină	4,4	3,7					2,5	3,8								
Serină	4,8	5,1					2,8	3,9								
Glucosamină	1,8	2,0		1,8												
Glicină				5,0	4,4	5,35		4,2								4,2
Vitamine (mg %):																
Tiamină				0,36	0,87	0,91										
Riboflavină				16,0	10,82	0,66										
Vitamină B_6				1,0	0,59	0,94										
Vitamină PP				40,0	46,0	48,1										
Pantotenat de calciu				16,0		17,2										
Acid folic				0,1	0,1											
Inositol				3000,0												
Colină				680,0	760,0											
Vitamină B_{12}				0,002	0,021	0,0022										
Biotină				0,15	0,68	0,014										

* — Coeficienții lui Bender sînt calculați pentru proteinele British Petroleum ** — Valori tipice comune, utilizate în alimentele de origină animală

de mici de substanțe toxice, care se pot acumula în unele țesuturi ale animalelor ce urmează a fi ingerate de om. Reluîndu-se problema toxicității proteinelor petrochimice, în urma testelor și analizelor efectuate la institutele de specialitate de la universitățile din Osaka și Keio, s-a ajuns la concluzia că produsele studiate nu prezintă pericol [5]. Pe baza acestor rezultate, societățile Kanegafuchi Chemical Industry și Dainippon Ink. and Chemicals Inc. au cerut aprobarea pentru fabricarea proteinelor, care a fost acceptată în decembrie 1973 de către Ministerul Agriculturii și Silviculturii [6]. Cu toate acestea, în Japonia situația este încă confuză în ceea ce privește obținerea proteinelor din *n*-parafine și motorină.

Din testele făcute pe șoareci s-a constatat că viteza de creștere a acestora este influențată de modificările din procesul tehnologic de obținere a proteinelor sau de variația unui parametru în procesul de fermentație, recuperare sau extracție. Valoarea nutritivă a biomasei nu este influențată de natura substratului, ci numai de existența unor microelemente în mediul de cultură.

Biomasa obținută din materii prime petrochimice poate înlocui complet făina de soia sau de pește în hrana animalelor, valoarea nutritivă fiind cel puțin egală cu a produselor amintite.

În tabela 1 se prezintă compoziția proteinelor obținute din diverse materii prime petrochimice. În ceea ce privește compoziția, se observă că acestea sînt comparabile cu proteinele obținute din materii prime naturale, ca și cu recomandările F.A.O., care a stabilit un standard de referințe pentru proteine. Primii 10 aminoacizi sînt esențiali pentru hrana vietuitoarelor și coeficientul lui Bender arată cantitatea teoretică ideală pentru o asimilare totală din partea omului. Se vede că există un deficit de aminoacizi cu sulf (metionină, cistină). Din acest motiv, se adaugă de exemplu 0,3% metionină, pentru creșterea valorii biologice a proteinelor, ceea ce ajută la o bună dietă alimentară [7]. Biomasele mai conțin cantități variabile de vitamine hidrosolubile din seria B, în special riboflavină (vitamină B_2) și acid pantotenic, lipide și glucide. În tabela 2 se arată compoziția biomaselor obținute pe diverse substraturi, în ceea ce privește proteinele, lipidele, glucidele și cenușă, comparativ cu produsele naturale.

După N e s m e i a n o v [1], proteinele din diferite drojdii obținute din motorine au compoziția în aminoacizi cea mai echilibrată.

Valoarea nutritivă a proteinelor din metan este echivalentă cu a produsului similar obținut din *n*-parafine, conținutul în proteine al biomasei uscate putînd ajunge la 70%.

Datorită faptul că membranele celulelor microorganismelor conțin glicoproteide, greu digerabile, acestea se prelucrează fie prin adaos de enzime, fie prin măcinare sau distrugere termică. În vederea utilizării ca aliment sau ca materie primă pentru obținerea diverșilor aminoacizi, biomasa furajeră se supune unui proces de extracție și de purificare a acestora. Proteinele extrase se prezintă sub forma unei pulberi gălbui, fără gust și miros, avînd o compoziție similară cu a cărnii. Se folosește pentru hrana animalelor, sub formă de făină, nutreturi combinate la hrana porcilor și păsărilor, pudră introdusă ca suspensie în hrana viteilor.

Proteinele produse de British Petroleum și comercializate sub denumirea de „Toprina" [7—9] au fost autorizate în Franța, Anglia, Danemarca, Olanda, R.F.G., Italia [10—11]. Autorizația oficială pentru vînzarea și folosirea proteinelor din *n*-parafine și motorină, în Franța, a fost dată în anul 1971 [12]. În aprilie 1972, Ministerul Agriculturii din Franța, a anunțat că a fost autorizată fabricarea proteinelor din petrol. O hotărîre definitivă cu privire la folosirea proteinelor petrochimice în alimentația umană nu se va putea lua decît după o perioadă de 2—5 ani de experimentare [13]. Experții în nutriție afirmă că proteinele petrochimice satisfac exigențele omului în privința gustului.

În prezent, se desfășoară ample cercetări pentru transformarea proteinelor în alți derivați, care pot fi utilizați în nutriția umană, ca: acetolizate, hidrolizate sau alte produse, al căror conținut în aminoacizi să crească pînă la 95% cît și privitoare la formele de administrare [14].

Tabela 2

COMPOZIȚIA BIOMASELOR OBȚINUTE PE DIVERSE SUBSTRATURI

Tipul de proteină	Substratul	Proteine, %	Lipide, %	Glucide, %	Cenușă, %
Bacterii	metan	59,2	6	—	—
Bacterii	n-parafine	62—73	10—15	10	6—12
Bacterii	n-parafine	65	8,1	—	6
Bacterii	motorină	70,5	0,45	—	7,9
Drojdii	n-parafine	54	10	26	10
Drojdii	n-parafine	43,6	18,5	21,9	4,43
Drojdii	motorină	40—50	1—2	12—20	6—12
Făină din boabe de soia	—	37—53	15—23	3—12	4—6
Făină din semințe de bumbac	—	39—50	3,5—9,9	23,4—34,5	5,1—8,8

Bibliografie

1. N e s m e i a n o v, A. N., S l o n i m s k i, G. I., T o l s t o g u z o v, U. B., V a l k o v s k i, D. G., D i b o v s k i, R. K. și R o z h a n s k i, M. O. Lucrările celui de-al 8-lea Congres mondial al petrolului, Moscova 1971, **21**, Discuții în ședința plenară — Petrolul și microbiologia, cu referire specială asupra materialelor comestibile.
2. S e p i g o, S. V. J. Vsesoiuznovo himiceskovo obșcestva im D. I. Mendeleeva **17**, nr. 5, 1972, p. 504.
3. W e l l s, J. Notizario CTIP, **14**, dec. 1973, p. 7.
4. * * * Revista de Chimie, **23**, nr. 6, 1972, p. 380.
5. K o z u o, H o s h i a i, Chemical Economy and Engineering Review, **4**, nr. 3, 1972, p. 7.
6. * * * Chemical Economy and Engineering Review, **5**, nr. 1, 1973 p. 60.
7. * * * Documentare selectivă ICDT Noutăți științifice și tehnice nr. 9, noembr. 1971, p. 522.
8. * * * Hydrocarbon Processing **50**, nr. 11, 1971, p. 204.
9. V ö s s G., E r d ö l K o h l e, **26**, nr. 5, 1973, p. 249.
10. * * * Revista de Chimie, **24**, nr. 9, 1973, p. 763.
11. * * * Handelsblatt **37**, febr. 1973, p. 9.
12. * * * Revista de Chimie, **23**, nr. 6, 1972, p. 380.
13. * * * România Liberă nr. 8556, 27 apr. 1972, p. 6.
14. * * * Chimie — Actualités, 28 febr. 1973, p. 23.

VALERIA PETRESCU
STOIAN PETRESCU

Solubilitatea clorului în săruri topite

D.C. 541.8; 846.13

The evolution and the present stage of the theories relating to the mechanism of halogen solubility in melted salts are reviewed. The literature data concerning the solubility of chlorine in melted systems are systematised.

Cercetări în domeniul solubilității gazelor în săruri topite au fost făcute încă de timpuriu în decursul evoluției sărurilor topite. Astfel, încă din anul 1926, Wartenberg [1] a determinat solubilitatea unor halogeni (Cl, Br, J) într-o serie de halogenuri alcaline NaCl, KCl, LiCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ) și alcalino-pămîntoase ($CaCl_2$, $CaBr_2$). Battino și Clever [2] au sintetizat studiile apărute pînă în anul 1966 într-un articol monografic.

Majoritatea lucrărilor publicate pînă în anul 1966 se referă la solubilitatea gazelor nobile în săruri topite (în special la fluoruri) [3—7] și aparțin lui Grimes și colaboratorii care au efectuat pentru industria aluminiului, tehnologia sticlei și pentru realizarea reactorilor nucleari cu sare topită. S-a constatat că solubilitatea gazelor nobile în săruri topite este destul de mică, de ordinul a 10^{-8}—10^{-7} moli/cm³, și scade în ordinea He Ne Ar Xe. Entalpia de dizolvare este pozitivă pentru toate aceste gaze și devine mai pozitivă cu creșterea greutății atomice. Legea lui Henry este respectată în domeniul studiat 0,5—2 atm.

Prin aceasta se admite că atomul gazului nobil își găsește locul în sarea topită într-un „gol" existent în aceasta, de aceeași dimensiune cu cea a atomului respectiv. Astfel, Grimes și colaboratorii [3—7], pentru a găsi pe cale teoretică expresia solubilității gazelor nobile în săruri topite, folosesc un model similar cu cel al lui Uhling [8], așa-numitul mecanism cu „goluri". Plecînd de la acest model, ei au exprimat solubilitatea gazelor nobile prin egalarea energiei libere de dizolvare a gazului cu energia liberă de formare a golului, care se presupune că are aceeași dimensiune cu moleculele de gaz într-un fluid continuu, avînd aceeași tensiune superficială ca solventul. Această tratare duce la constanta lui Henry, ca funcție de tensiunea superficială a lichidului σ, raza atomului sferic de gaz r și temperatură T:

$$K_c = C_d/C_g = \exp\left(-\frac{18{,}08\ r^2\ \sigma}{RT}\right) \qquad (1)$$

Luînd razele atomice ale gazelor nobile egale cu cele ale solidelor și presupunînd aceste valori ca fiind limita inferioară a razelor golurilor, s-a determinat solubilitatea He, Ne, Ar, Xe. Aceste valori corespund, ca ordin de mărime, cu datele experimentale.

Dizolvarea halogenilor în halogenurile topite se pare că se face după un mecanism mai complex, care implică apariția unei interacțiuni între gazul dizolvat și halogenura topită. Greenberg și Sundheim [9], în urma studierii spectrelor de absorbție a halogenilor în halogenuri topite, indică prezența unor ioni complecși de halogen, de tipul X_3^-. Astfel, în cazul clorului dizolvat în sistemul topit LiCl—KCL și al bromului în LiBr—KBr, spectrele de absorbție obținute sînt aproape identice cu cele ale ionului trihalogen din soluții apoase [10, 11]. Solubilitățile halogenilor în halogenurile topite sînt mai mari cu cîteva ordine de mărime decît cele găsite pentru gazele nobile în aceleași sisteme, ceea ce sugerează, de asemenea, existența unei anumite interacțiuni între gaz și topitură. Mai mult decît atît, Kowolski și Harrington [12], folosind o tehnică bazată pe schimb de radioizotopi, au constatat prezența complecșilor de clor în clorurile topite.

Ryabukhin și Bukun [13], studiind mecanismul dizolvării clorului în clorurile metalelor alcaline topite, elaborează, pe baza modelului cu „goluri", o ecuație care leagă energia de dizolvare a clorului de tensiunea superficială și de razele ionice ale solventului.

Mărimea solubilității gazelor în lichide și caracterul dependenței solubilității de temperatură se determină fie cu ajutorul energiei de dizolvare, fie cu ajutorul potențialului izobar-izoterm parțial molar al gazului dizolvat. Acesta din urmă se determină prin egalarea potențialului chimic al substanței dizolvate în soluție cu potențialul chimic al acesteia în faza gazoasă [14] sau din distribuția Maxwell-Baltzmann [8]. Ambele metode de calcul duc la aceeași expresie a energiei de dizolvare W:

$$W = -RT \ln \lambda \qquad (2)$$

unde: $\lambda = CR'T$ este coeficientul de absorbție al lui Oswald, care reprezintă raportul dintre solubilitatea gazului (C — în moli/cm³) și concentrația lui în fază gazoasă, la presiunea atmosferică și la temperatura experienței, exprimată în aceleași unități; R și R' — constanta universală a gazelor, exprimată în cal/grd.

mol., respectiv atm. cm³/grd. mol. Solubilitatea gazului în acest caz se exprimă prin ecuația:

$$C = 1/R'T \cdot \exp\ (-W/RT) \qquad (3)$$

Zisking și Kazarnovski [15] au presupus că energia de dizolvare a gazului constă din două părți: pe de o parte energia de formare a golurilor pentru moleculele de gaz dizolvate (W_1), și pe de altă parte, căldura de solvatare, care se dezvoltă prin interacțiunea moleculelor gazului cu moleculele solventului (W_2). Această concepție asupra solubilității gazelor în soluții [8,16—18] și în săruri topite [14,19] este susținută și dezvoltată de o serie de cercetători. În ceea ce privește separarea energiei de dizolvare în componentele menționate există puncte de vedere diferite. În primele studii [8, 15, 16] energia de formare a golurilor s-a calculat ca expresia energiei efectuate contra tensiunii superficiale a solventului, adică:

$$W_1 = 4\ \pi\ r^2\sigma\ N_o \qquad (4)$$

unde:

r este raza golului;

σ — tensiunea superficială a solventului;

N_o — numărul lui Avogadro.

Blander [20] arată că această ecuație poate fi folosită pentru explicarea calitativă a diferențelor ce există între solubilitatea gazelor nobile și cea a acidului fluorhidric, dizolvate în fluoruri.

Eley [18] consideră că energia de dizolvare se poate obține folosind ecuația termodinamică:

$$(\partial E/\partial V) = T\ \alpha/\beta + p \qquad (5)$$

unde:

E este energia internă a solventului;

T — temperatura, °K;

α — coeficientul termic de dilatare;

β — coeficientul izotermic de compresibilitate;

p — presiunea exterioară.

Considerînd α și β aceleași pentru solvent și dizolvat și luînd $p \ll \alpha/\beta$, prin integrare se obține:

$$W_1 = T\ \bar{v}\ \alpha/\beta \qquad (6)$$

unde $\bar{v}$ este volumul parțial molar al gazului dizolvat. Eley consideră că v este egal cu un mol de gaz în stare lichidă, arătînd că în cazul soluțiilor apoase o astfel de aproximare permite explicarea datelor experimentale.

În lucrările lui Reiss și colaboratorii [21, 22] a fost dezvoltată teoria statistică a lichidelor bazată pe modelul sferelor solide. Această teorie permite calculul tensiunii superficiale (în săruri topite [23]) și a energiei de trecere în lichid a particulelor sferice cu dimensiuni moleculare.

Stillingjer [19] și Pierotty [14] au aplicat teoria lui Reiss la solubilitatea gazelor nobile în săruri topite, folosind ecuația:

$$W_1 = K_1 + K_2 r_{1,2} + 4\pi\sigma_\infty\ r_{1,2}^2 + K_3\ r_{1,2}^3 \qquad (7)$$

unde:

K_1, K_2, σ_∞ și K_3 sînt coeficienți care depind de dimensiunile moleculelor (sau ionilor), masa moleculară și densitatea solventului:

$r_{1,2} = (a_1 + a_2)/2$;

a_1 — diametrul mediu al sferei solide corespunzătoare particulelor solventului;

a_2 — diametrul golului format.

Dacă substanța dizolvată nu formează combinații chimice cu solventul, energia interacțiunii moleculelor dizolvate cu particulele solventului se determină plecînd de la forțele van-der Waals folosind formula lui Slater și Kirkwood sau potențialul Lonnard-Jones și formula Kirkwood-Miller. În ambele cazuri se poate considera energia de interacțiune independentă de temperatură.

Pentru solubilitatea clorului în clorurile metalelor alcaline topite [3], s-a găsit că energia de dizolvare este în mare măsură dependentă de natura solventului și scade considerabil cu creșterea temperaturii.

Energia de formare a golurilor, calculată cu ajutorul ecuației lui Reiss, crește cu temperatura pentru orice valori reale ale mărimilor ce intervin în formula [24]. Aceasta contrazice constatarea experimentală că legăturile dintre particulele de lichid slăbesc cu creșterea temperaturii și pune sub semn de întrebare valabilitatea ecuației (7), cu atît mai mult cu cît și valorile tensiunii superficiale σ_∞, din această ecuație, cresc de asemenea cu temperatura. Ryabukhin și colaboratorii consideră că experiența impune renunțarea la explicarea solubilității clorului pe baza teoriei lui Reiss și colaboratori. Ei consideră că nici ecuația energiei de dizolvare (16) nu este satisfăcătoare, deoarece pentru ca datele experimentale să coincidă cu cele calculate trebuie să se admită că $\bar{v}$ depinde mult de natura sării și de temperatură. O asemenea dependență nu se poate explica teoretic, și de aceea duce la necesitatea introducerii unor constante empirice. Rezultate mai bune dă ecuația (14) prezentată într-o formă modificată:

$$W = 4\pi\sigma\ (R^2 - 2\ R_m^2)\ N_o \qquad (8)$$

unde R este o constantă empirică, aceeași pentru toate topiturile și temperaturile studiate; iar $R_m = \sqrt{r_c \cdot r_a}$, unde r_c și r_a sînt, respectiv, razele cationului și anionului sării care constituie solventul.

Ecuația (8) poate fi obținută dacă se consideră că molecula de clor dizolvată ocupă locul a două goluri în cvasirețeaua sării topite. În acest caz, consumul de energie este egal cu energia de formare a unei noi suprafețe:

$$w = \sigma \Delta S \qquad (9)$$

în care ΔS este diferența dintre suprafața golului sferic de rază R (ocupat de clor) și suprafața a două goluri de rază medie R_m. Un astfel de mecanism pare să fie destul de plauzibil, ținînd cont de caracterul cvasicristalin al lichidelor ionice și de faptul că 1/5 pînă la 1/4 din volumul sării topite este ocupat de goluri [25].

Din figura 1 rezultă o bună concordanță între valorile experimentale și cele calculate pentru energia de dizolvare, conform ecuației (8) (cu R = 2,74 Å), în cazul sistemelor: CsCl, KCl și NaCl. Se observă că pentru LiCl există o discordanță, care se poate explica prin diferența dintre structura LiCl față de a celorlalte halogenuri; la LiCl, dimensiunea cationului este mai mică decît spațiul dintre anioni, ceea ce

înseamnă că, în cazul LiCl, valoarea dimensiunii medii a golului trebuie să fie mai apropiată de dimensiunea anionului.

În tabela 1 sînt date valorile solubilității clorului calculate din ecuațiile (3) și (8) pentru RbCl topit. Ecuația (8) are avantajul că conține o singură constantă empirică R, aceeași pentru toate sistemele descrise.

Tabela 1

SOLUBILITATEA CLORULUI ÎN RbCl [26]

t, °C	C·10⁷ moli/cm³ calculat	t, °C	C·10⁷ moli/cm³ experimental
750	19,5	781	24
800	21,9	789	24,6
850	24,2	858	27,8
900	26,5	860	28,2
950	28,8	940	33,3
1000	31	943	34,1
		977	35,3
		1002	36,6

Faptul că energia de dizolvare poate fi exprimată prin energia de formare a noii suprafețe permite să se presupună că influența solvatării la dizolvarea clorului în clorurile metalelor alcaline este relativ scăzută.

În tabela 1 sînt date și valorile experimentale obținute de L e o n o v a și U k ș h e [26] pentru RbCl. Se observă că concordanța este satisfăcătoare, eroarea cea mai mare fiind de circa 15%.

Pentru determinarea solubilității gazelor în lichide sînt preferate metodele fizice (față de cele chimice), care se împart în două mari clase: metode de saturare, în care un solvent degazat în prealabil este saturat cu un gaz în condiții de presiune, temperatură și volum determinate, și metode de extracție, în care gazul dizolvat într-o soluție (saturată în prealabil) este extras în condiții de volum, presiune și temperatură ce pot fi determinate. Echilibrul dintre faza gazoasă și cea lichidă se obține prin agitarea amestecurilor celor două faze (prin curgerea unui film sau a unui jet de lichid prin gaz, prin barbotarea gazului prin lichid sau prin curgerea gazului peste un lichid menținut staționar pe un mediu-suport).

Din tabelele 2 și 3 se observă că solubilitatea clorului devine în general mai mare cu creșterea temperaturii, atît la cloruri pure cît și la amestecuri de cloruri.

R y a b u k h i n [25] dă o expresie analitică pentru variația solubilității clorului cu temperatura (pentru sistemele studiate) de forma ecuației teoretice (3), în care W se consideră variabil cu temperatura:

$$C = \frac{1{,}19 \cdot 10^{-2}}{T} \exp\left(-\frac{Q + Q_1 T}{RT}\right) \qquad (10)$$

în care $(Q + Q_1 T)$ exprimă variația liniară cu temperatura a căldurii de dizolvare. Pentru sistemele studiate, R y a b u k h i n indică pentru solubilitate următoarele expresii:

$$C_{KCl} = \frac{1{,}19 \cdot 10^{-2}}{T} \exp\left(-\frac{11570 - 5{,}76\ T}{RT}\right) \qquad (11)$$

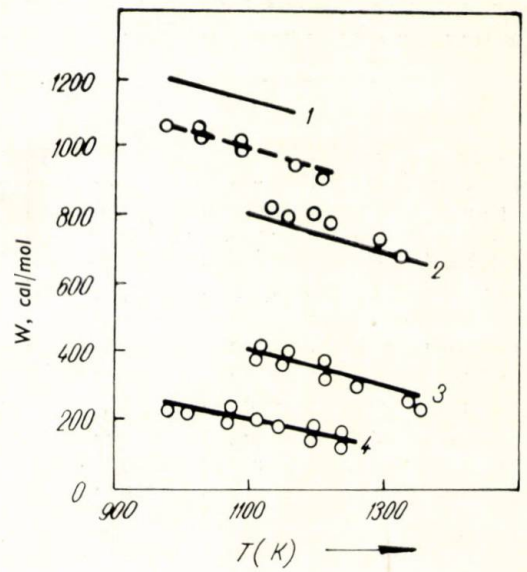


Fig. 1. Energia de dizolvare a clorului în cloruri topite [13]:
1 — LiCl; *2* — NaCl; *3* — KCl; *4* — CsCl; *I* — calculat din ecuația (8); *II* — obținut experimental.

$$C_{NaCl} = \frac{1{,}19 \cdot 10^{-2}}{T} \exp\left(-\frac{21900 - 11{,}90\ T}{RT}\right) \qquad (12)$$

$$C_{KCl/NaCl} = \frac{1{,}19 \cdot 10^{-2}}{T} \exp\left(-\frac{16100 - 8{,}80\ T}{RT}\right) \qquad (13)$$

Tabela 2

SOLUBILITATEA CLORULUI ÎN HALOGENURI TOPITE

Sistem	t, °C	Solubilitate ×10⁷ [moli/cm³]	Referință
NaCl	847 / 1025	2,21 / 7,40	[25]
NaCl	840 1030 1031	2,31 5,87 5,30	[13]
KCl	848 / 1045	10,40 / 18,89	[25]
KCl	823 1026	13,30 25,50	[13]
LiCl	648 / 872	0,35 / 1,88	[13]
CsCl	661 922	34,80 47,6	[13]
$PbCl_2$	513 535 585 630 639	0,52 0,64 0,78 1,04 1,10	[27]
AgCl	518	2,31	[27]
$MgCl_2$	785 953	5,72 8,33	[25]

Tabela 3

SOLUBILITATEA CLORULUI ÎN AMESTECURI DE HALOGENURI TOPITE

Sistem	t, °C	Solubilitatea × 10^7 moli/cm³	Referință
KCl + NaCl 1 : 1	750 1028	3,65 14,10	[25]
KCl + NaCl 1 : 1	738 855 1020	6,16 8,37 13,56	[28]
KCl + NaCl 1 : 3	780 935 1014	4,20 6,95 9,23	[28]
KCl + NaCl 3 : 1	775 878 1033	7,75 10,86 16,80	[28]
KCl + NaCl 7 : 1	810 960 1047	12,40 18,25 21,20	[28]
LiCl + KCl eutectic	400 450 500 550	1,26 1,54 1,70 2,05	[27]
NaCl + $MgCl_2$ 1 : 1	569 1022	0,48 3,82	[25]
KCl + $MgCl_2$ 1 : 1	565 1027 1047	2,18 10,28 8,70	[25]
$AlCl_3$ + NaCl + KCl eutectic	100 112 140 160 174	390 320 250 200 180	[29]

Van Norman și Tipers [27] au reprezentat pentru eutecticul LiCl—KCl și $PbCl_2$, log C_{Cl_2} funcție de $\frac{1}{T}$ (fig. 2), rezultînd o linie dreaptă cu o

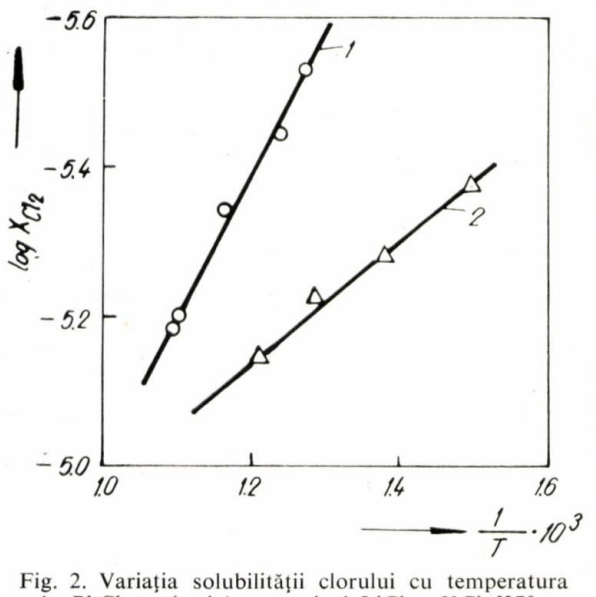


Fig. 2. Variația solubilității clorului cu temperatura în $PbCl_2$ topit și în eutecticul LiCl — KCl [27]:
1 (○) — $PbCl_2$ *2* (Δ) — LiCl — KCl.

pantă egală cu $-\overline{\Delta H^0}/2{,}303\ R$. În tabela 4 sînt trecute căldurile de dizolvare astfel determinate $\overline{\Delta H^0}$.

Tabela 4

CĂLDURI DE DIZOLVARE [27]

Sare	Gaz	Domeniul de temperatură, °C	$\overline{\Delta H^0}$, kcal/moli
LiCl—KCl eutectic	Cl_2	400—550	3,7
$PbCl_2$	Cl_2	513—639	9,4
$PbBr_2$	Br_2	430—519	—1,3
LiBr	Br_2	617—709	—9,5

Este interesant faptul că, spre deosebire de clor, solubilitatea bromului scade cu temperatura [27, 30], ceea ce s-ar putea explica prin stabilitatea mai mică a ionului Br_3^- la temperaturi mari [27]. Trebuie remarcat că Clandeis și Camahort [31], care au studiat solubilitatea clorului în eutecticul LiCl—KCl, la 400 și 500°C, nu au găsit nici o cantitate măsurabilă de clor dizolvată în topitură, în limita posibilităților de detectare apreciate la $4—10^{-9}$ moli/cm³, ceea ce reprezintă cu două ordine de mărime mai mici decît valorile găsite uzual. Motivul acestor diferențe nu este cunoscut pînă în prezent. Leonova și Ukșhe [26] au obținut o relație empirică pentru solubilitatea PbCl, analogă cu relația (10):

$$\log (CR'T) = -(7220/RT) + 3{,}74/R \qquad (14)$$

Valoarea mică obținută pentru solubilitatea clorului în cloruri topite și creșterea acesteia cu mărirea temperaturii permit să se presupună [25] că dizolvarea clorului se face după un mecanism fizic, fără formarea unor legături stabile între moleculele de clor și ionii topiturii și fără disocierea lor în atomi.

Acest lucru este confirmat de cercetările lui Ryabukhin [32] și prin aplicarea legii lui Henry la săruri topite. În figura 3 se vede că punctele experimentale reprezentate în coordonate C/C_o, funcție de p/p_o, unde C_o este solubilitatea clorului la presiune atmosferică (p_o), se plasează după o linie dreaptă, ceea ce corespunde legii lui Henry.

În concluzie, Ryabukhin [32] este de părere că clorul dizolvat în cloruri topite există fie sub formă de moleculă, fie sub formă grupată $[Cl_n]^{-(n-2)}$. De altfel, existența formei Cl_3^- a fost confirmată, după cum s-a mai arătat, de Greenberg și Sundheim [9]. În amestecurile de săruri topite, variația solubilității clorului cu temperatura, este exprimată de Leonova și colaboratorii [28] într-o formă similară cu cea pentru săruri pure:

$$C = 1/R'T \cdot \exp\ (-W/RT)\ \text{moli/cm}^3 \qquad (15)$$

unde: R' și R reprezintă (ca și în ec. 14) constanta universală a gazelor exprimată, respectiv, în cm³. atm/mol. grd și kcal/mol. grd, iar W — energia de dizolvare, dependent liniar de temperatură:

$$W = W_o + \omega T \qquad (16)$$

W_o și ω sînt coeficienți constanți, care depind de

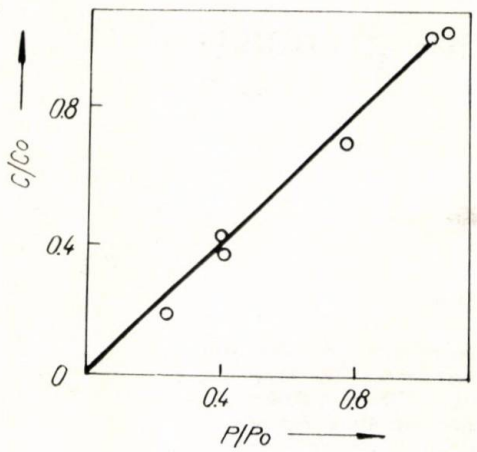


Fig. 3. Dependența concentrației clorului dizolvat de presiunea sa parțială asupra topiturii. [32]

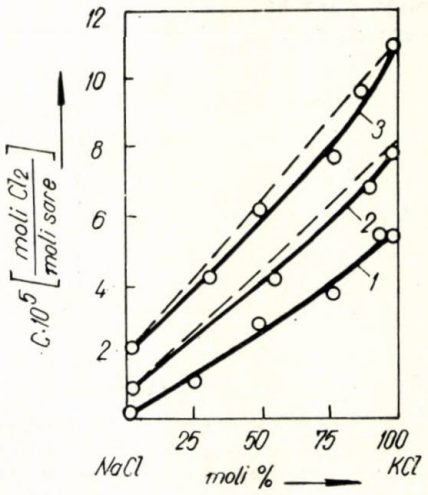


Fig. 4. Izotermele de dizolvare a clorului la presiunea de 1 atm: [28]
1 — 800°C; *2* — 900°C; *3* — 1000°C

ompoziția topiturii. De exemplu, pentru amestecul KCl + NaCl, în tabela 5 sînt prezentate aceste valori [28].

Tabela 5

PARAMETRII ECUAȚIEI (16) [28]

Conținutul topiturii, moli %		W_o, cal/mol	ω cal/mol. grad
KCl	NaCl		
0	100	16150	—6,86
25	75	10740	—3,64
50	50	9850	—3,78
75	25	9390	—3,76
87,5	12,5	8633	—3,53
100	0	11760	—6,42

Se observă că, pentru amestecuri liniare, coeficienții W_o și ω au valori mai scăzute decît pentru sărurile componente pure, pentru toate compozițiile.

Pentru a studia influența compoziției topiturii asupra mărimii solubilității, la temperatură constantă, se exprimă solubilitatea în procente molare [moli Cl_2/moli sare] și se reprezintă într-o diagramă ca cea din figura 4.

Se constată că, odată cu creșterea temperaturii, solubilitatea clorului se abate din ce în ce mai mult de la legea aditivității [28].

La amestecul ternar $AlCl_3$—NaCl—KCl, s-a constatat o scădere a solubilității cu temperatura [29] fapt ce indică formarea unor compuși ai clorului cu unii componenți ai topiturii, în special cu $AlCl_3$. Acest sistem prezintă un deosebit interes în cazul utilizării ca electrolit în pilele de combustie de tipul baterie reîncărcabilă Al/Cl_2, datorită temperaturilor foarte scăzute (comparativ cu bateriile Li/Cl_2 — 650°C) la care pot lucra [33,34].

Bibliografie

1. Wartenberg, H. V. Z. Elektrochem, **32,** (1926), p. 330.
2. Batino, R. și Clever, H. L. Chem. Rev., **66,** (1966), p. 395.
3. Blander, M. Grimes, W. R. Smith, N. V. și Watson, G. M. J. Phys. Chem., **63,** 1969, p. 1164.
4. Grimes, W. R., Smith, N. V. și Watson, G. M. J. Phys. Chem , **62,** 1958, p. 862.
5. Shaffer, J. H., Grimes, W. R. și Watson, G. M. J. Phys. Chem., **63,** 1959, p. 1999.
6. Shaffer, J. H., Grimes, W. R. și Watson, G. M., Nucl. Sci. Eng., **12,** 1962, p. 337.
7. Watson, G. M., Evans, R. B., Grimes, W. R. și Smith, N. V. J. Chem. Eng. Data, **7,** 1962. p. 285.
8. Uhlig, H. M., J. Phys. Chem., **41,** 1937, p. 1215.
9. Greenberg, J. și Sundheim, B. R., J. Chem. Phys., **29,** 1958, p. 1029.
10. Leonard, J, Katzin, J. Chem. Phys., **20,** 1952, p. 1165.
11. Zimmerman, G. și Strong, F. C., J. Amer. Chem. Soc., **79,** 1957, p. 2063.
12. Kowalski, M. și Harrington, G. W., Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3,** 1967, p. 121.
13. Ryabukhin, Y. M. și Bukun, N. G. Zhur. neorg. Khim., **13,** 1968, p. 1141.
14. Pierotty, R. A., J. Phys, Chem., **67,** 1963, p. 1840.
15. Zuskind, B. și Kazarnovschii, I. Zhur. fiz. Khim., **4,** 1933, p. 633.
16. Eremina, B. G., „Rastvorimosti adnoatomnih gazov i azota", Himija, Leningrad 1950.
17. Bell R. P., Trans. Faraday Soc., **33,** 1937, p. 496.
18. Eley, D. D., Dissc. Faraday Soc., **15,** 1953, p. 262.
19. Stillindje, F., „Stroenia rasplavlenih solei", M. Mir, Moskva 1966.
20. Blander, M., „Molten Salt Chemistry", Intersci. Publ., New York, 1964, p. 232.
21. Reiss H., Frisch, H. L. și Lebowitz, J. L., J. Chem. Phys., **31,** 1959, p. 369.
22. Reiss, H., Frisch, H. L., Helfond, E. și Lebowitz, J. L., J. Chem. Phys., **32,** 1960, p. 119.
23. Reiss, H. și Mayer, W. S., J. Chem. Phys., **34,** 1961, p. 2001.
24. Burkhard, J. W., și Corbett, I. D., J. Amer. Chem. Soc., **79,** 1957, p. 6361.
25. Ryabukhin, Y. M., Zhur. neorg. Khim., **7,** 1962, p. 1101.
26. Leonova, L. S. și Ukșhe, E. A. Electrokhimija, **6,** 1970 p. 892.
27. Van Norman, J. D., și Tivers, R. J. în „Molten Salts", Ed. G. Mamantov, Marcel Dekker, New York, 1969.
28. Leonova, L. S. Ryabukhin Y. M. și Ukșhe E. A., Electrokhimija, **5,** 1969, p. 464.
29. Palanker, V. Gh., și Skundin, A. M., Novoe Proiezvod. Khim. Istochnikov toka, **3,** 1967, p. 65; Chem. Abstr. 69/40648, 1968.
30. Block-Bolten A. și Flengas S. N., Canad. J. Chem., **49,** 1971, p. 2266.
31. Olander, D. R. și Camahort J. L., A. I. Ch. E. J., **12,** 1966, p. 693.
32. Ryabukhin, Y. M., Zhur, neorg. Khim., **11,** 1966, p. 2415.
33. Holleck, G. L. și Giner J., J. Electrochem. Soc., **119,** 1972, p. 1161.
34. Holleck, G. L., J. Electrochem. Soc., **119,** 1972, p. 1158.

▲ ▲ ▲

ION GRIGORIU
CONSTANTIN CALISTRU
ION BALAŞANIAN

Modelarea procesului de prăjire a piritelor V. Influenţa granulaţiei*

D.C. 661. 25:66. 099. 2

The influence of the granulation on the global speed of the process has been studied by using "the fixed monogranular layer" as a contact model. The experimental results have been interpreted by studying the influence of the granulation on the speed of the process and by the differential and integral methods. It has been established that pyrite roasting process follows, in the case of the studied granulations, two macrokinetic models, namely: at low transformation degress ($\eta = 0.00 - 0.80$) — the macrokinetic model O_2 transfer through the gaseous phase; at high transformation degrees ($\eta = 0.70 - 0.80$) — the macrokinetic model O_2 transfer through the oxide crust. The kinetic equations of the process and the magnitudes involved in the equations of the mathematical models have also been established, i.e.: the transfer coefficient of O_2 through the gaseous phase (K_{tr}^{g}), the transfer coefficient of O_2 through the oxide crust ($D_{O_2}^{x}$), the granule consumption time ($\tau°$).

Într-o serie de lucrări [1, 2, 3, 12], s-a efectuat modelarea macrocinetică şi matematică a procesului de prăjire oxidantă a piritelor. S-a cercetat, de asemenea, influenţa parametrilor, temperatura şi viteza de curgere a fazei gazoase, asupra vitezei globale a procesului.

Cercetarea influenţei acestor parametri a dus la stabilirea mecanismului macrocinetic şi, respectiv, a modelelor macrocinetice după care se desfăşoară procesul de prăjire, cît şi a condiţiilor de valabilitate a modelelor.

Una dintre metodele folosite pentru stabilirea mecanismelor proceselor tip adsorbţie — reacţie formare şi creştere de germeni o constituie şi studiul influenţei razei iniţiale a granulelor asupra vitezei procesului [4—6, 7]. O influenţă sensibilă a razei iniţiale a granulelor asupra vitezei globale a procesului atestă faptul că transferul prin crustă poate fi determinant de viteză.

Cu toate că indicaţiile din literatură arată că procesul de prăjire oxidantă a piritelor este determinat şi de transferul prin crusta de oxizi, influenţa granulaţiei asupra vitezei procesului este puţin studiată [5, 8, 9, 10].

Yagi, Takagi şi Shimayama [10] au studiat cinetica procesului de prăjire a particulelor de pirită în strat fix, în care particulele de pirită erau dispersate între fire de azbest. În aceste condiţii, autorii au stabilit că timpul necesar pentru conversia completă a prticulelor este proporţional cu $dp^{1,5}$ şi, deci, viteza procesului este determinată atît de viteza reacţiei chimice, cît şi de viteza transferului oxigenului prin crusta de oxizi.

În această lucrare autorii îşi propun să studieze influenţa granulaţiei asupra macrocineticii procesului de prăjire a piritelor, în scopul stabilirii modelelor macrocinetice posibile la diverse mărimi ale granulelor.

1. Metodica cercetării experimentale

Cercetarea influenţei razei iniţiale a granulelor asupra vitezei procesului s-a făcut într-un reactor cu „strat fix monogranular". În condiţiile reactorului cu „strat fix monogranular", descrierea matematică a procesului se poate face folosind modelul granulei [11].

Experienţele au fost efectuate în instalaţia experimentală prezentată în lucrările anterioare [2, 3, 11], după metodica arătată în acestea. Determinările experimentale au fost făcute folosind granulaţiile: $dp =$ $= 0{,}095$; $dp = 0{,}2575$; $dp = 0{,}565$; $dp = 0{,}900$; $dp =$ $= 2{,}25$ mm. După cum se vede, s-a folosit un spectru larg de granulaţii, pentru a se obţine rezultate concludente. Temperatura de lucru a fost de 800°C, adică o temperatură la care sigur determinante sînt procesele de transfer. Reglarea temperaturii în stratul fix monogranular s-a făcut cu ajutorul unui milivoltmetru termoregulator. Vitezele de circulaţie a fazei gazoase au fost menţinute constante, avînd valorile: $9{,}16 \cdot 10^{-2}$; $18{,}32 \cdot 10^{-2}$ şi $42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s.

Curbele cinetice experimentale, care redau influenţa razei iniţiale a granulei asupra vitezei globale a procesului, sînt redate în figurile 1, 2 şi 3.

Cercetările experimentale în condiţiile „stratului fix monogranular", pentru granulaţii mai mici de 0,2575 mm, arată că, practic, sub această granulaţie, granulaţia nu mai influenţează viteza procesului. Aceasta duce la concluzia că, la granulaţii mai mici de 0,2575 mm, procesul de prăjire oxidantă a piritelor se desfăşoară numai după modelul macrocinetic

* Nota IV a apărut în Revista de chimie nr. 2/1975

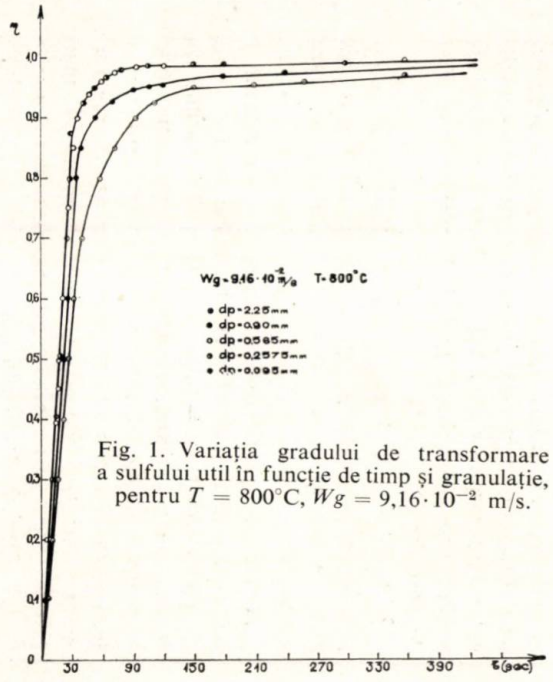


Fig. 1. Variația gradului de transformare a sulfului util în funcție de timp și granulație, pentru $T = 800°C$, $Wg = 9{,}16 \cdot 10^{-2}$ m/s.

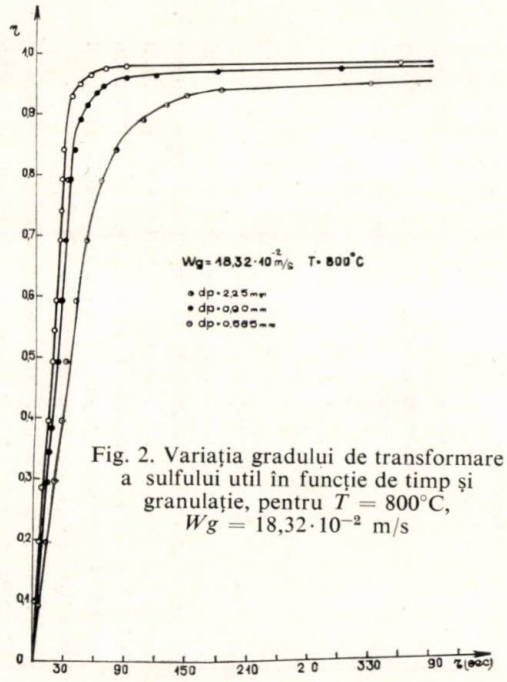


Fig. 2. Variația gradului de transformare a sulfului util în funcție de timp și granulație, pentru $T = 800°C$, $Wg = 18{,}32 \cdot 10^{-2}$ m/s

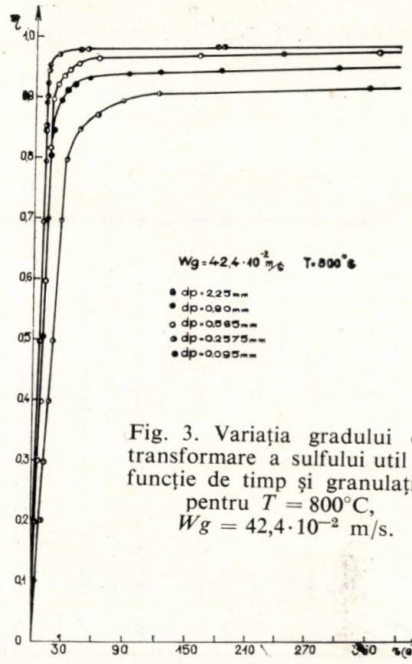


Fig. 3. Variația gradului de transformare a sulfului util în funcție de timp și granulație, pentru $T = 800°C$, $Wg = 42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s.

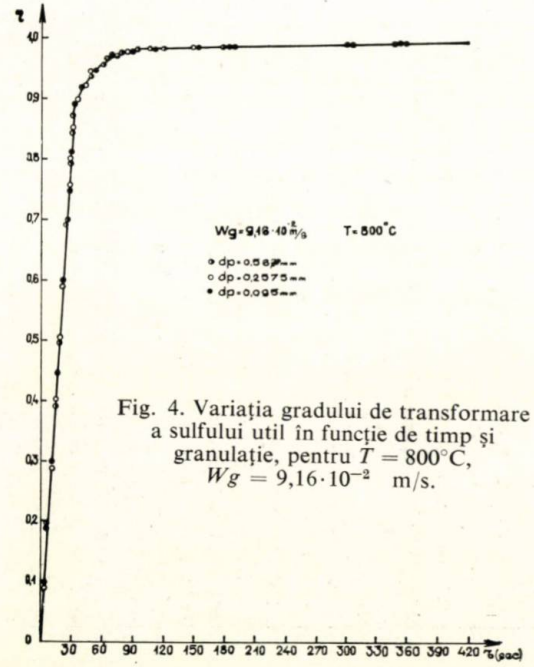


Fig. 4. Variația gradului de transformare a sulfului util în funcție de timp și granulație, pentru $T = 800°C$, $Wg = 9{,}16 \cdot 10^{-2}$ m/s.

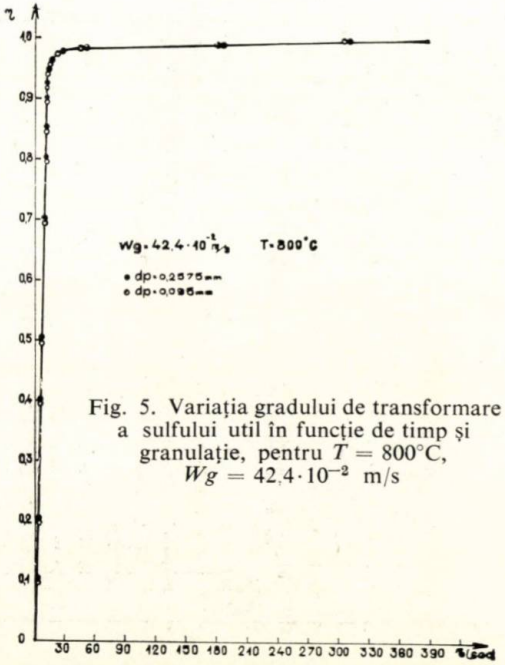


Fig. 5. Variația gradului de transformare a sulfului util în funcție de timp și granulație, pentru $T = 800°C$, $Wg = 42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s

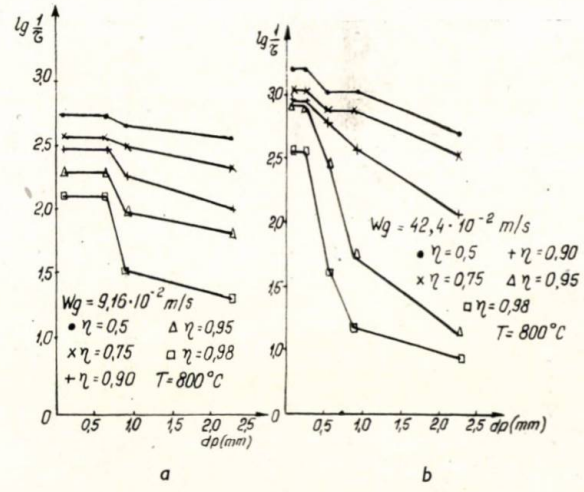


Fig. 6. Diagrama lg $1/\tau$ — dp:
a) $Wg = 9{,}16 \cdot 10^{-2}$ m/s, T = 800 °C
b) $Wg = 42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s, T = 800 °C

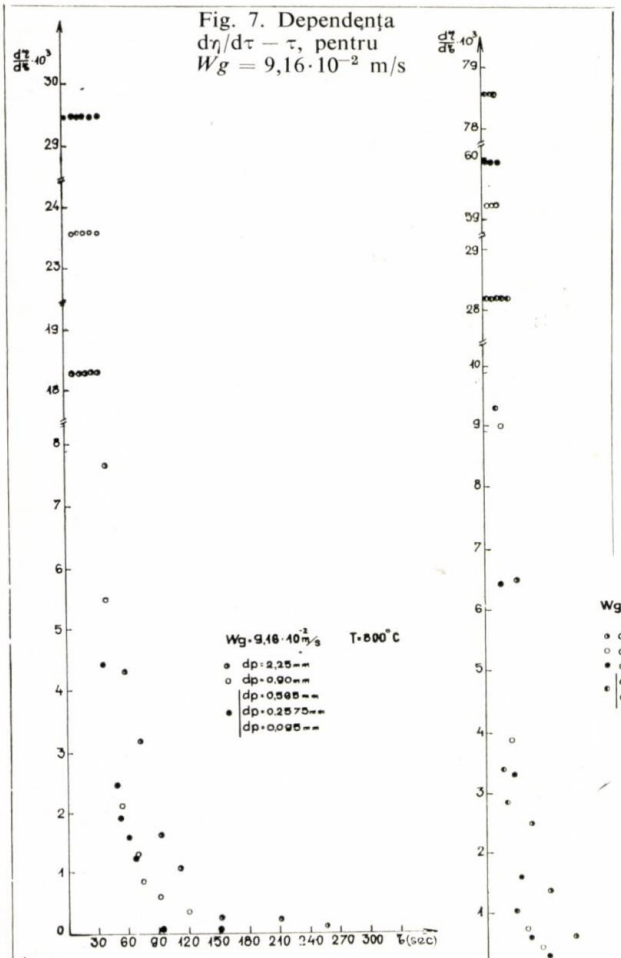


Fig. 7. Dependența $d\eta/d\tau - \tau$, pentru $Wg = 9{,}16 \cdot 10^{-2}$ m/s

Fig. 9. Dependența $d\eta/d\tau - \tau$, pentru $Wg = 42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s

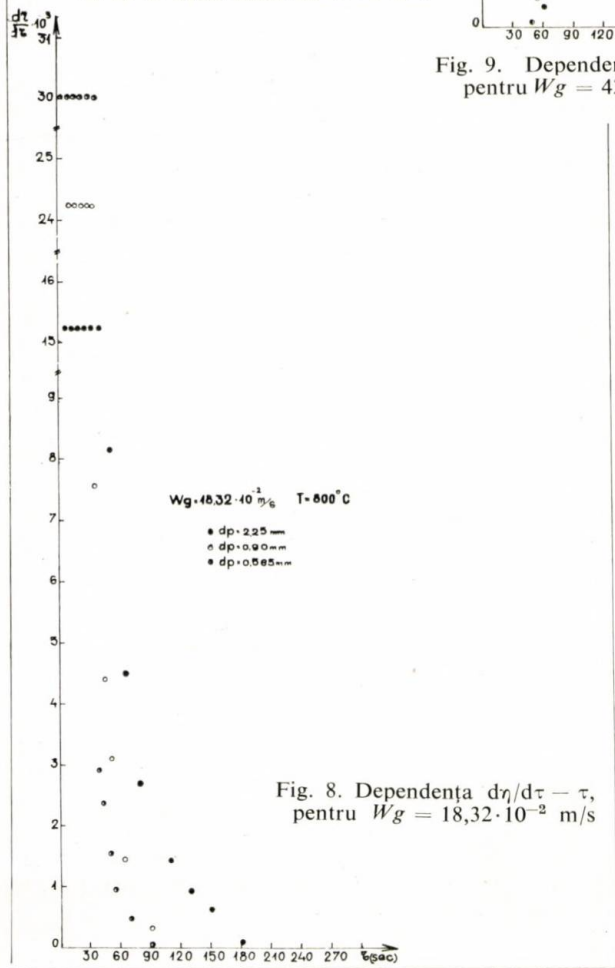


Fig. 8. Dependența $d\eta/d\tau - \tau$, pentru $Wg = 18{,}32 \cdot 10^{-2}$ m/s

transferul O_2 prin faza gazoasă. Cele afirmate rezultă din figurile 4 și 5.

2. Interpretarea rezultatelor experimentale

Datele experimentale au fost interpretate atît prin cercetarea influenței razei inițiale a granulelor asupra vitezei procesului, cît și prin metoda diferențială și integrală.

Analiza curbelor cinetice din figurile 1, 2 și 3 arată o influență sensibilă a razei inițiale a granulei asupra vitezei procesului, influență accentuată la creșterea vitezei de circulație a fazei gazoase și la grade de transformare mai mari de $\eta = 0{,}80$. La granulații mai mici de 0,2575 mm, viteza procesului nu este influențată de granulație (fig. 4 și 5), ceea ce duce la concluzia că, în aceste condiții, procesul de prăjire nu mai este influențat de transferul O_2 sau SO_2 prin crustă. Pentru stabilirea influenței specifice a granulației asupra vitezei procesului s-au trasat diagramele lg $1/\tau - dp$, prezentate în figura 6.

Analiza diagramelor din figura 6 arată că viteza procesului de prăjire este puternic influențată de granulație, la granulații mai mari de 0,2575 sau 0,565 mm, în funcție de viteza de lucru. Se observă, de asemenea, influența crescîndă a granulației asupra vitezei procesului la viteze mari de circulație a fazei gazoase și la grade de transformare mari.

Pentru stabilirea mecanismelor după care se desfășoară procesul de prăjire într-un interval mare al razei inițiale a granulelor, rezultatele experimentale au fost interpretate și prin folosirea metodelor diferențială și integrală. În acest scop s-a făcut descrierea matematică a procesului, folosind modelul granulei cu miez nereacționat și bilanțul FeS_2 în granulă [1, 6, 12, 13].

Verificarea valabilității modelelor macrocinetice și matematice s-a făcut prin trasarea diagramelor corespunzătoare ecuațiilor diferențiale și integrate ale modelelor matematice prezentate în lucrările anterioare [1, 2, 3, 12]. Se prezintă numai verificarea modelelor macrocinetice transferul O_2 prin faza gazoasă și transferul O_2 prin crusta de oxizi, întrucît din lucrările anterioare rezultă că, la 800°C, viteza procesului de prăjire este determinată numai de viteza proceselor de transfer [2, 3, 12].

În figurile 7, 8 și 9 sînt trasate diagramele corespunzătoare dependenței specifice metodei diferențiale pentru modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă.

Analiza diagramelor din figurile 7, 8 și 9 arată o bună verificare a modelului diferențial pentru grade de transformare $\eta = 0{,}0$—$0{,}70$ și $\eta = 0{,}0$—$0{,}85$, în funcție de granulație. Pentru granulații mici ($dp < 0{,}565$ mm) modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă este verificat pînă la grade de transformare mari $\eta = 0{,}0$—$0{,}90$, pentru granulații mari ($dp > 0{,}565$ mm) modelul este verificat pînă la $\eta = 0{,}7$. Deci, la granulații mici ale piritei, intervalul η

în care viteza procesului este determinată de viteza transferului O_2 prin faza gazoasă este mai mare.

Dependența specifică metodei integrale pentru modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă este $\eta = K\tau$, respectiv în diagrama $\eta - \tau$, datele cinetice experimentale trebuie să se plaseze pe drepte. Analiza curbelor cinetice experimentale $\eta - \tau$, prezentate în figurile 1—5 arată o bună verificare a modelului integral pentru grade de transformare $\eta = 0$ și valori ale lui η ce sînt în funcție de condițiile de experimentare ($\eta = 0{,}7$—$0{,}9$).

În figurile 10, 11 și 12 sînt trasate diagramele corespunzătoare dependenței specifice metodei diferențiale pentru modelul macrocinetic transferul O_2 prin crusta de oxizi.

Analiza diagramelor din figurile 10, 11 și 12 indică o bună verificare a modelului diferențial pentru grade de transformare mai mari de 0,60—0,70 sau 0,85—0,90, în funcție de condițiile de experimentare.

La granulații inițiale mari ale piritei ($dp = 2{,}25$ mm), procesul de transfer al O_2 prin crustă devine determinant la grade de transformare mai mici (0,6—0,7).

În figurile 13, 14 și 15 sînt prezentate diagramele corespunzătoare dependenței specifice metodei integrale pentru modelul macrocinetic transferul O_2 prin crustă.

Analiza diagramelor din figurile 13, 14 și 15 arată că modelul macrocinetic transferul O_2 prin crustă este verificat prin metoda integrală, pentru valori ale gradului de transformare $\eta > 0{,}60$—$0{,}70$.

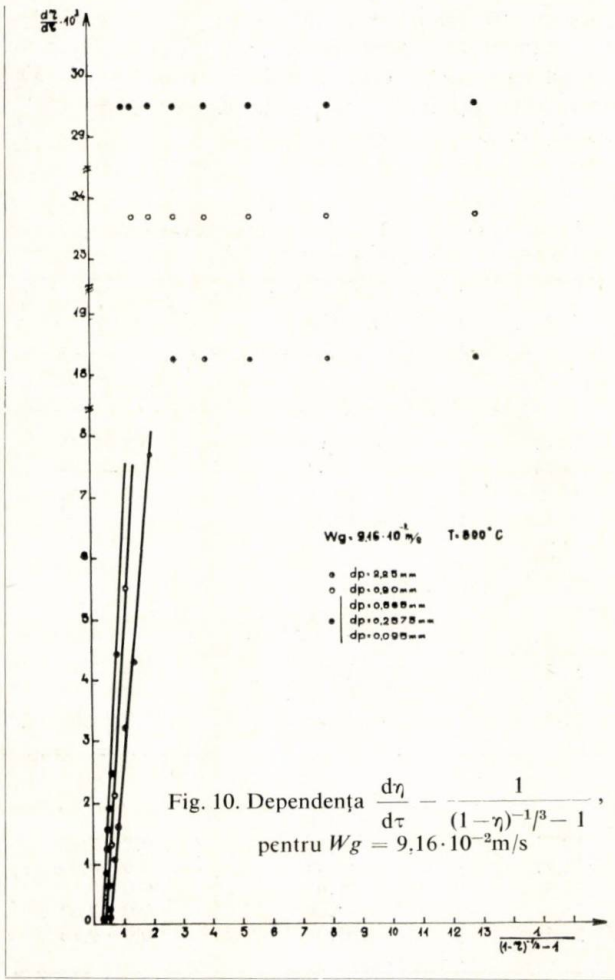


Fig. 10. Dependența $\frac{d\eta}{d\tau} - \frac{1}{(1-\eta)^{-1/3} - 1}$, pentru $Wg = 9{,}16 \cdot 10^{-2}$ m/s

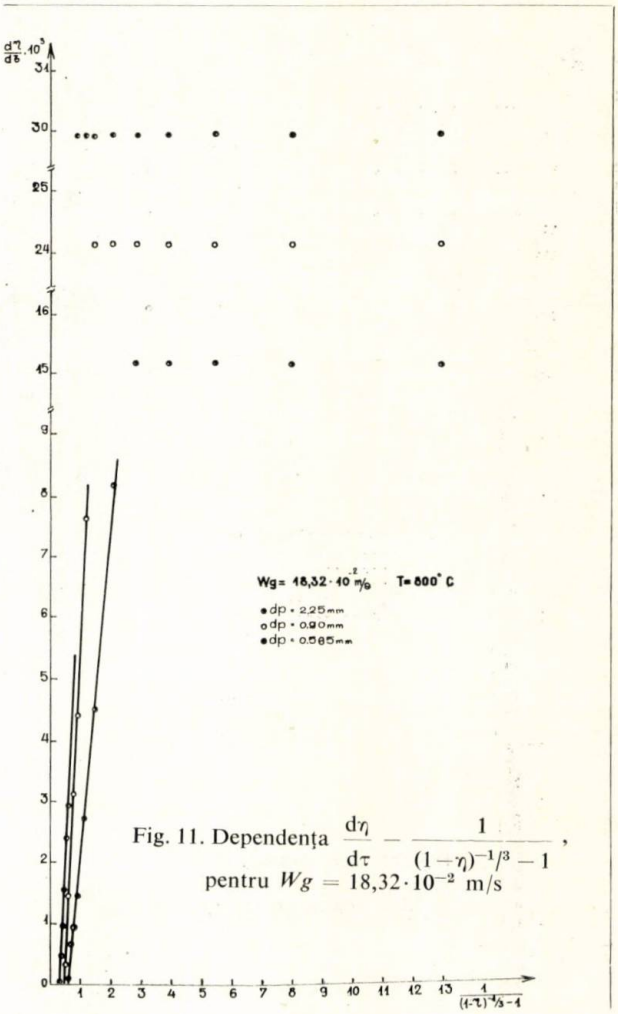


Fig. 11. Dependența $\frac{d\eta}{d\tau} - \frac{1}{(1-\eta)^{-1/3} - 1}$, pentru $Wg = 18{,}32 \cdot 10^{-2}$ m/s

Interpretarea datelor experimentale referitoare la influența granulației asupra vitezei procesului de prăjire a piritei indică faptul că, pentru granulațiile cercetate, procesul se desfășoară după două modele macrocinetice: la grade mici de transformare — modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă, iar la grade mari de transformare — modelul macrocinetic transferul O_2 prin crusta de oxizi. Rezultă, de asemenea, că, la granulații mari, transferul O_2 prin crustă influențează viteza procesului începînd cu grade de transformare mai mici (0,60—0,70).

Folosind ecuațiile diferențiale și integrate ale celor două modele macrocinetice [1, 2, 12] și diagramele din figurile 1—15, s-au calculat mărimile: coeficientul de transfer al O_2 prin faza gazoasă (K^g_{tr}), timpul de consum al granulei ($\tau°$), coeficientul de transfer al O_2 prin crustă, precum și ecuațiile cinetice ale procesului pentru cele două modele macrocinetice, prezentate în tabelele 1 și 2.

3. Concluzii

Modelarea macrocinetică și matematică a procesului de prăjire oxidantă a piritelor s-a făcut folosind modelul granulei cu miez nereacționat. S-au stabilit astfel ecuațiile diferențiale și integrate ale modelelor matematice.

S-a cercetat influența granulației asupra vitezei globale a procesului. Rezultatele experimentale au fost interpretate prin studiul influenței granulației

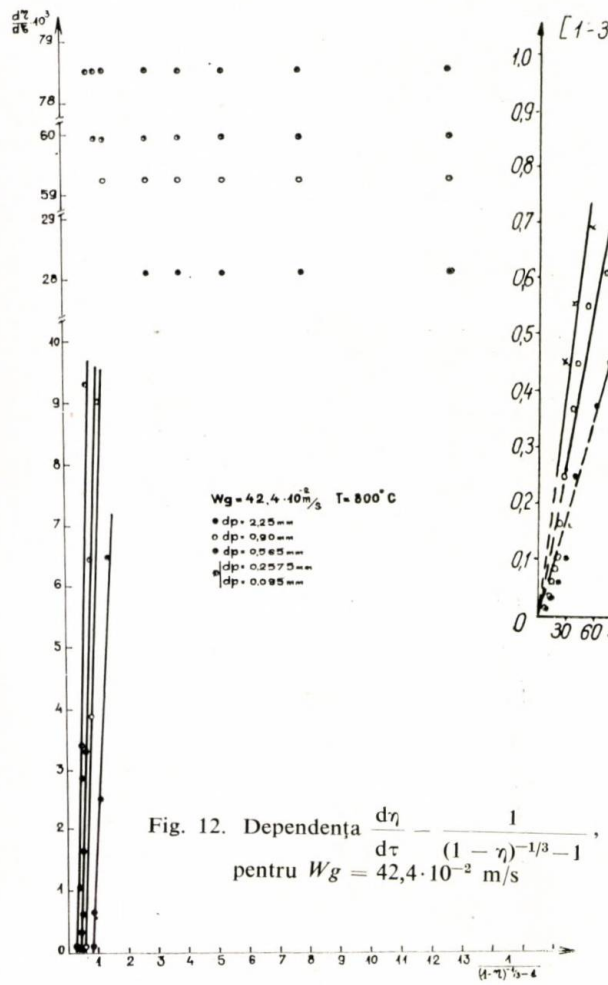


Fig. 12. Dependența $\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{1}{(1-\eta)^{-1/3}-1}$, pentru $Wg = 42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s

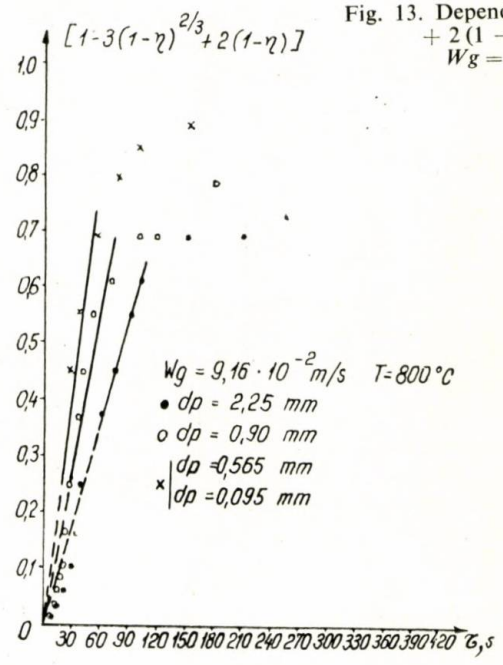


Fig. 13. Dependența $[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)]-\tau$ pentru $Wg = 9{,}16 \cdot 10^{-2}$ m/s

asupra vitezei procesului și prin metodele diferențială și integrală.

Interpretarea rezultatelor experimentale obținute în condițiile „stratului fix monogranular", prin cele două metode indicate, duce la concluzia că procesul de prăjire oxidantă a piritelor se desfășoară, pentru granulațiile studiate, după două modele macrocinetice la grade mici de transfomare (η = 0,00—0,80) — modelul macrocinetic transferul O_2 prin faza gazoasă, la grade mari de transformare (η > 0,7—0,8) — modelul macrocinetic transferul O_2 prin crusta de oxizi.

Folosind ecuațiile diferențiale și integrale ale celor două modele macrocinetice posibile și reprezentările grafice specifice, s-au stabilit ecuațiile cinetice ale procesului și mărimile ce intervin în ecuațiile modelelor matematice: coeficientul de transfer al O_2 prin faza gazoasă (K^g_{tr}), coeficientul de transfer al O_2 prin crusta de oxizi ($D^*_{O_2}$) timpul de consum granulei (τ°).

Tabela 1

ECUAȚIILE CINETICE, TIMPUL DE CONSUM AL GRANULEI ȘI COEFICIENTUL DE TRANSFER AL O_2 LA DESFĂȘURAREA PROCESULUI DUPĂ MODELUL MACROCINETIC TRANSFER PRIN FAZA GAZOASĂ LA T = 800°C

dp, mm	Ecuație cinetică	τ°, s	K^g_{tr} (10^2 m/s)	Intervalul, η
	$Wg = 9{,}16 \cdot 10^{-2}$ m/s			
0,095	$\eta = 0{,}0295 \cdot \tau$	33,89	1,81	0,0—0,85
0,2575	$\eta = 0{,}0295 \cdot \tau$	33,89	4,91	0,0—0,85
0,565	$\eta = 0{,}0295 \cdot \tau$	33,89	10,78	0,0—0,85
0,900	$\eta = 0{,}02333 \cdot \tau$	42,86	13,58	0,0—0,80
2,250	$\eta = 0{,}01832 \cdot \tau$	54,6	26,68	0,0—0,60
	$Wg = 18{,}32 \cdot 10^{-2}$ m/s			
0,565	$\eta = 0{,}03042 \cdot \tau$	32,85	11,13	0,0—0,85
0,900	$\eta = 0{,}025 \cdot \tau$	40,00	14,55	0,0—0,80
2,250	$\eta = 0{,}01521 \cdot \tau$	65,6	22,12	0,0—0,60
	$Wg = 42{,}4 \cdot 10^{-2}$ m/s			
0,095	$\eta = 0{,}07856 \cdot \tau$	12,71	4,82	0,0—0,90
0,2575	$\eta = 0{,}07856 \cdot \tau$	12,71	13,48	0,0—0,90
0,565	$\eta = 0{,}0596 \cdot \tau$	16,8	21,6	0,0—0,85
0,900	$\eta = 0{,}0596 \cdot \tau$	16,8	34,70	0,0—0,80
2,250	$\eta = 0{,}0282 \cdot \tau$	35,5	41,0	0,0—0,70

Notaţii

dp — diametrul particulei, mm.

T — temperatura, °C.

η — gradul de transformare a sulfului util, fracţiuni.

τ — timpul, s.

Wg — viteza de circulaţie a fazei gazoase prin reactor, m/s.

τ° — timpul de consum al granulei, s.

K^g_{tr} — coeficientul de transfer al oxigenului prin faza gazoasă, m/s.

$D^*_{O_2}$ — coeficientul de transfer al oxigenului prin crusta de oxizi, m^2/s.

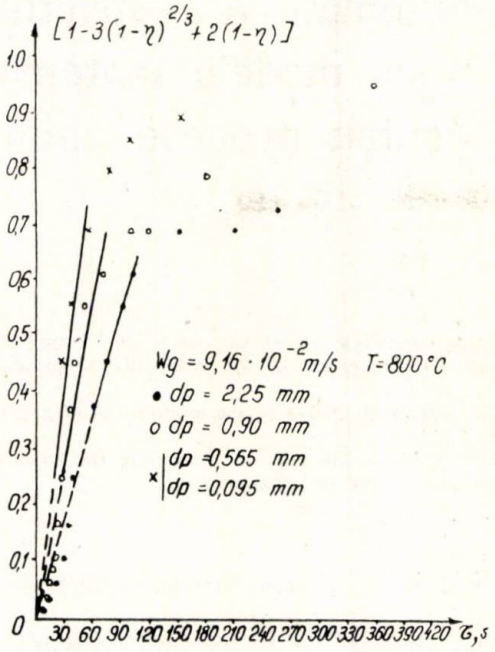


Fig. 14. Dependenţa $[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta])-\tau$ pentru $Wg = 18{,}32\cdot10^{-2}$ m/s

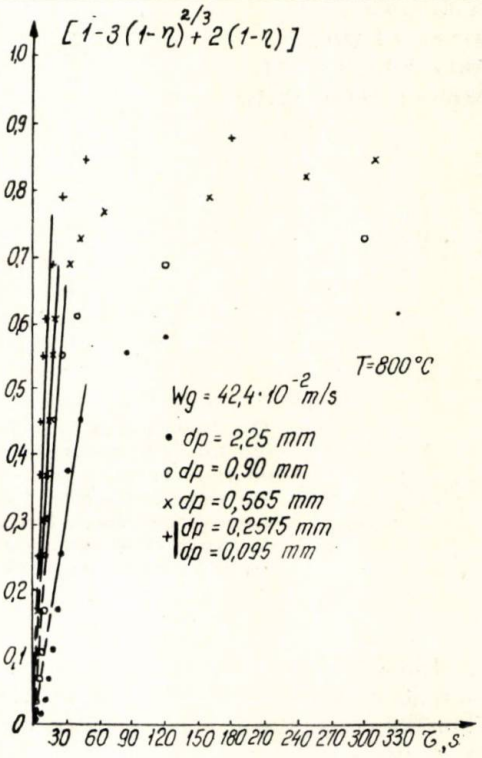


Fig. 15. Dependenţa $[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)]-\tau$ pentru $Wg = 42{,}4\cdot10^{-2}$ m/s

Tabela 2

ECUAŢIILE CINETICE, TIMPUL DE CONSUM AL GRANULEI ŞI COEFICIENTUL DE TRANSFER AL O_2 LADESFĂŞURAREA PROCESULUI DUPĂ MODELUL MACROCINETIC TRANSFER PRIN CRUSTĂ LA $T = 800$°C.

dp, mm	Ecuaţie cinetică	τ°, s	$D^*_{O_2}$ (10^6 m^2/s)	Intervalul, η
	$Wg = 9{,}16\cdot10^{-2}$ m/s			
0,095	$[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)] = 0{,}01388\cdot\tau$	72,04	0,198	0,85—0,95
0,2575	$[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)] = 0{,}01388\cdot\tau$	72,04	0,454	0,85—0,95
0,565	$[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)] = 0{,}01388\cdot\tau$	72,04	7,001	0,85—0,95
0,900	$[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)] = 0{,}0095\cdot\tau$	105,26	12,159	0,80—0,925
2,250	$[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)] = 0{,}00605\cdot\tau$	165,7	48,397	0,60—0,925
	$Wg = 18{,}32\cdot10^{-2}$			
0,565	$[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)] = 0{,}017\cdot\tau$	58,8	8,575	0,85—0.975
0,900	$[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)] = 0{,}011413\cdot\tau$	87,61	14,607	0,80—0,95
2,250	$[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)] = 0{,}00525\cdot\tau$	190,3	41,997	0,60—0,925
	$Wg = 42{,}4\cdot10^{-2}$ m/s			
0,095	$[1-3(1-\eta)^{2/2}+2(1-\eta)] = 0{,}0476\cdot\tau$	21,05	0,678	0,90—0,985
0,2575	$[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)] = 0{,}0476\cdot\tau$	21,05	4,987	0,90—0,987
0,565	$[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)] = 0{,}02885\cdot\tau$	34,6	14,552	0,85—0,96
0,900	$[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)] = 0{,}0225\cdot\tau$	44,44	28,798	0,80—0,925
2,250	$[1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)] = 0{,}01025\cdot\tau$	975,0	819,951	0,70—0,90

Bibliografie

1. Calistru, C. şi Grigoriu, I., Metalurgia, **26**, nr. 7, 1974, p. 489.
2. Grigoriu, I. şi Calistru, C., Metalurgia, **26**, nr. 8, 1974, p. 532.
3. Grigoriu, I. şi Calistru, C., Rev. Chim. **26**, nr. 2, 1975, p. 116
4. Pincovschi, E., Tehnologia acidului sulfuric şi a compuşilor intermediari, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967, p. 86.
5. Pincovschi, E. şi Tonca, E., Buletin de informare selectivă, IIC—ICA, Caiet special, nr. 6—7, 1970, p. 16.
6. Yagi, S. şi Kunii, D., Chem. Eng. Sci., **16**, nr. 3—4, 1961, p. 380.
7. Yagi, S. şi Takagi, K. Chem. Eng. (Japan), **15**, 1951, p. 212, 218, 226.
8. Malin, K. M., Arkin, N. L., Boreskov, G. K. şi Slinko, G. M., Tehnologia acidului sulfuric, Ed. tehnică, Bucureşti, 1953, p. 104.
9. Kowalska, E., Przemysl Chem., **10**, nr. 9, 1954, p. 474.
10. Yagi, S., Takagi, K. şi Shimoyama, S., J. Chem. Soc. Japan (Ind. Eng. Section), **54**, 1967, p. 1.
11. Grigoriu, I. şi Calistru, C., Buletinul Inst. politehnic din Iaşi XIX, nr. 3—4, 1973, p. 69.
12. Calistru, C. şi Grigoriu, I., Materialele celui de al XXXIX-lea Congres Internaţional de chimie industrială, Bucureşti, **3**, 1970, p. 10.
13. Levenspiel, O., Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică 1967, p. 333.

▲ ▲ ▲

ION BELCEA
LEONARD BADEA
MARIA IONESCU-BĂLCEȘTI
ADRIAN CUTCUTACHE

Considerații privind scrierea automată a restricțiilor unor modele matematice pentru procese chimice

D.C. 66.02.001.57

The required properties of the mathematical model to enable the typing of its restrictions by a computer and the properties of the respective program, are presented in the paper.
The program flowchart for the automatic typing of the restrictions of a general mathematical model, is described.
A number of mathematical models which allowed or may allow the application of the automatic typing of the restrictions are mentioned.

Modelarea problemelor de inginerie chimică de complexitate deosebită conduce adesea la modele matematice cu un număr foarte mare de necunoscute și de restricții și cu constante de ordine de mărime diferite.

Datorită acestui fapt, se impune elaborarea de modele matematice cu caracter cît mai general, care să permită rezolvarea eficientă a problemelor într-un domeniu cît mai larg de cazuri particulare.

Existența unor modele cu caracter general, pe de o parte și necesitatea reducerii volumului de lucru pentru scrierea și verificarea restricțiilor și mărimilor de intrare, pe de altă parte, fac necesară elaborarea unor programe pentru scrierea cu ajutorul calculatorului electronic a restricțiilor modelelor respective.

Programarea scrierii automate a restricțiilor unui model matematic impune ca acesta să prezinte o serie de proprietăți, cum sînt:

— aplicabilitate generală la procesul considerat din punctul de vedere al tipurilor și numărului de stadii și de necunoscute; în mod practic numărul acestora este limitat de capacitatea calculatorului disponibil;

— tipurile de stadii și numărul de stadii și de necunoscute trebuie să reprezinte cazul maximal general de descriere a procesului respectiv, cazurile particulare rezultînd prin simplificarea acestuia;

— exprimarea constantelor și necunoscutelor într-o formă care să asigure informații calitative (tipul mărimii, componența acesteia, stadiul sau stadiile la care se referă, etc.) și informații cantitative (valoarea mărimilor care sînt cunoscute); informațiile calitative ale mărimilor sînt date în cele mai multe cazuri prin indici;

— exprimarea necunoscutelor într-un mod care să permită identificarea ecuațiilor generale la care se referă;

— exprimarea constantelor într-un mod care să permită verificarea lor formală (de exemplu, în sensul respectării principiului conservării masei și energiei) și identificarea necunoscutelor sau ecuațiilor la care se referă;

— posibilitatea verificării așa-numitei „*consistențe matematice*" a descrierii procesului, pentru evitarea cazurilor de subdeterminare sau supradeterminare.

Programul de scriere automată a restricțiilor unui model matematic trebuie întocmit în așa fel încît să asigure:

— generarea unui sistem de ecuații cu un număr cît mai mic de necunoscute, pentru reducerea necesarului de memorie al calculatorului necesar;

— utilizarea fiecărei mărimi de intrare la scrierea a cel puțin o ecuație;

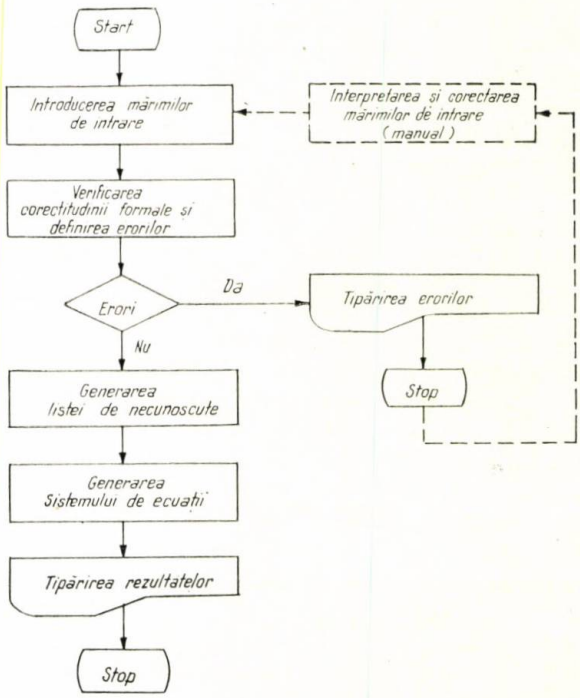


Fig. 1. Schema de principiu a programului de scriere automată a restricțiilor unui model matematic general.

— posibilitatea verificării formale a mărimilor de intrare;

— semnalizarea erorilor;

— scrierea restricțiilor sub forma unui sistem de ecuații care să poată fi rezolvat prin metodele obișnuite.

În figura 1 este prezentată schema de principiu a programului pentru scrierea automată a restricțiilor unui model matematic.

După introducerea mărimilor de intrare și verificarea corectitudinii lor formale, în cazul existenței unor erori, programul le semnalizează și se oprește. În acest caz se interpretează rezultatele de către autorul modelului, se fac completările și corecturile respective și se reia rezolvarea problemei.

În cazul absenței erorilor, programul generează lista de necunoscute și sistemul de ecuații și le tipărește. Ecuațiile sînt tipărite sub forma acceptată de programele folosite pentru rezolvarea lor (de exemplu sub forma acceptată de programul pentru rezolvarea sistemelor de ecuații cu n necunoscute sau de programul pentru rezolvarea problemelor de programare liniară prin metoda simplex).

Programul poate fi completat cu faza de rezolvare a sistemului de ecuații generat. În acest caz programul tipărește soluția sistemului și rezultatele intermediare, în cazul cînd este necesar (de exemplu în situații care necesită calcule iterative).

Un program de felul celui descris a fost aplicat la scrierea restricțiilor unui model matematic pentru calculul bilanțului de materiale al unei scheme tehnologice formate din stadii de transformare, la care numărul de stadii, de componenți și de fluxuri de materiale poate fi oarecare [1,2].

Mărimile de intrare ale programului sînt constantele exprimînd pentru fiecare stadiu, rațiile de transformare ale componenților, rațiile de distribuție ale componenților în fluxurile constituite din amestecuri de componenți, randamentele de recirculare ale componenților, randamentele de recuperare ale materiilor prime în produsele finite, rapoartele dintre cantitățile de componenți în alimentare și debitele de componenți care constituie materiile prime proaspete (cunoscute sau necunoscute).

Mărimea de intrare (constantă sau necunoscută) este prezentată sub forma Y_{prs}, indicii reprezentînd felul componentului, stadiul din care rezultă componentul și stadiul la care este distribuit componentul.

Alte modele matematice publicate recent, oferă posibilitățile de scriere automată a restricțiilor lor.

Astfel modelul, în varianta linearizată, pentru optimizarea instalațiilor complexe de rectificare [3,4], are drept mărimi de intrare debitele de componenți în alimentare și randamentele de recuperare ale componenților în fluxurile care rezultă din stadiile de separare.

Fiecare mărime de intrare este prezentată sub forma Y_{tu}, indicii reprezentînd felul componentului și numărul de ordine al fluxului de materiale care la rîndul său definește în cadrul descrierii structurale a schemei, stadiile pe care le interconectează. Numere de ordine se atribuie și fluxurilor de materiale care alimentează stadiile.

Modelul matematic pentru simularea și sinteza fluxurilor termice ale unei instalații petrochimice [5] cuprinde următoarele mărimi de intrare: entalpiile fluidelor la ieșirea din stadiile termice, debitele de căldură care se transferă între fluxurile termice și fluxurile de materiale tehnologice, randamentele termice ale stadiilor și debitele gravimetrice impuse unor fluxuri termice.

Mărimile de intrare sînt prezentate sub forma Y_{vz} în cazul entalpiilor, indicii reprezentînd felul fluidului sau starea de agregare (condensat, abur, apă demineralizată, etc.) și stadiul din care rezultă fluidul, sub forma Y_z pentru randamente și debite de căldură și sub forma Y_{vzw} pentru debitele gravimetrice ale fluxurilor termice, indicele w reprezentînd stadiul la care este trimis fluidul.

Modelul pentru optimizarea unei unități industriale complexe, prin programare liniară cu sarcini fixe [6] și modelul pentru calculul cantităților de produse finite obținute prin conversia materiilor prime constituite din amestecuri de componenți [7] sînt alte două exemple de modele matematice la care se poate aplica programul de scriere automată a restricțiilor.

Concluzii

Scrierea automată a restricțiilor modelelor matematice cu caracter general prezintă deosebită importanță în activitatea de *analiză operațională* a proceselor chimice nu numai din punctul de vedere al reducerii timpului necesar pentru scrierea și verificarea ecuațiilor respective, dar mai ales din punctul de vedere al posibilităților de rezolvare a unui mare număr de variante de simulare pentru procesul respectiv.

Atunci cînd numărul de constante și de necunoscute ale modelului matematic este mare, folosirea unui program de scriere automată a restricțiilor schimbă în mare măsură preocuparea proiectantului procesului respectiv din aceea de elaborare și verificare a restricțiilor în aceea de analiză a mărimilor de intrare și a rezultatelor obținute.

Prin aceasta cresc în mod considerabil posibilitățile de simulare ale procesului și în consecință obținerea unei soluții cît mai apropiate de cea optimă.

Folosind o expresie mai puțin riguroasă, programele de felul celor tratate în prezenta lucrare ar putea fi denumite „programe pentru scrierea (parțială sau totală) a modelelor matematice".

Bibliografie

1. Badea, L., Rev. Chim., **25**, nr. 3, 1974, p. 207.
2. Badea, L. și Belcea I., Rev. Chim., **25**, nr. 4, 1974, p. 291.
3. Ionescu-Bălcești, M., Modelarea matematică pentru optimizarea unei instalații de rectificare pentru separarea amestecurilor multicomponente, Teză de doctorat, Institutul politehnic, București, 1973.
4. Ionescu-Bălcești, M., Rev. Chim., **25**, nr. 6, 1974, p. 499.
5. Cutcutache, A., Rev. Chim., **25**, nr. 9, 1974, p. 711.
6. Ionescu-Bălcești, M., Craiu C. și Belcea I., Rev. Chim., **21**, nr. 8, 1970, p. 487.
7. Craiu, C. și Badea, L. Rev. Chim. **26**, nr. 1, 1975, p. 45.

UTE ZINZ
PETRE POPESCU

Modele matematice pentru calculul intrării în regim a reactoarelor montate în cascadă

D.C. 66. 023. 001. 57

Two mathematical models are established for the variation in the total concentration of the reactants and reaction products with time in two liquid-phase reactors set up in cascade as well as for determining the regime entrance of the installation. In order to facilitate these determinations, a method based on the mathematical models established has been worked out. The method allows to determine by two readings on two generally valid graphs the regime entrance time corresponding to a volume variant of the two reactors and feeding flow.

La proiectarea reactoarelor în fază lichidă, în afară de caracteristicile constructive, ca: regim de amestecare, suprafață de transfer termic etc., trebuie să se ia în considerare și timpul de intrare în regim la pornirea instalației sau la schimbarea compoziției amestecului de alimentare.

În cazul proceselor puternic exoterme în fază lichidă și în sistem continuu, reactoarele sînt umplute la pornire cu apă sau cu un alt solvent folosit ca mediu de reacție. Prin adăugarea continuă a reactanților, concomitent cu evacuarea produselor prin menținerea unui volum constant de soluție în reactor, concentrația totală a reactanților și a produșilor variază, tinzînd exponențial spre valoarea de regim. Problema determinării, printr-o metodă simplă, a timpului de intrare în regim a reactoarelor în fază lichidă montate în cascadă prezintă o importanță deosebită la exploatarea instalațiilor în fază de laborator sau pilot, cînd se produc frecvent opriri sau schimbări ale parametrilor tehnologici.

Modelele matematice stabilite în lucrare permit calculul concentrațiilor de substanțe în două reactoare montate în cascadă, pentru un timp arbitrar trecut de la pornirea instalației sau schimbarea parametrilor tehnologici. Totodată aceste modele permit determinarea timpului în care în cele două reactoare se atinge o concentrație dată. Cu ajutorul modelelor elaborate s-a stabilit o metodă grafică pentru determinarea rapidă a timpului de intrare în regim a celor două reactoare.

Pentru efectuarea calculelor s-au admis următoarele ipoteze simplificatoare:

— atît reactanții, cît și produșii de reacție sînt lichizi;

— densitatea și masa soluției din reactor variază neglijabil în timpul desfășurării reacției;

— reactoarele funcționează în regim de amestecare ideală;

— se consideră numai fenomenul fizic de amestecare, fără a se ține seama de fenomenele chimice.

Modul de lucru

S-au luat în considerare două reactoare în fază lichidă, de volum util V_1 și V_2, montate în cascadă, umplute inițial cu solventul folosit ca mediu de reacție. Începînd cu timpul $t = 0$, în sistem se introduce o soluție de substanță reactantă cu concentrație C_0, cu un debit volumetric f. În cele două reactoare, substanța inițială se transformă în produși. Ca urmare a introducerii volumului V_a de soluție în primul reactor, un volum V_b de soluție deversează din acesta în reactorul al doilea și un volum V_c deversează din acesta în rezervorul de produs brut. Conform ipotezelor simplificatoare, cele trei volume de soluție sînt egale:

$$V_a = V_b = V_c = f\Delta t$$

Modelul matematic pentru variația concentrației totale în reactorul I

Dacă se consideră intervalele infinitezimale de timp Δt, $2\,\Delta t$, $3\,\Delta t$ etc., atunci masa totală a reactanților și produșilor din reactorul I, după primul interval de timp Δt, va fi:

$$m_I^{(1)} = f\,C_0\;\Delta t$$

La $\Delta t = 2$, ținînd seama și de cantitatea de substanță deversată în reactorul II, masa totală a reactanților și produșilor din reactorul I va fi:

$$m_I^{(2)} = \Delta t\,f\,C_o + \Delta t\;f\;C_o - \Delta t\,f\,\frac{\Delta t\,f\,C_o}{V_1}$$

unde termenii din membrul drept reprezintă masa totală existentă în reactor, masa de substanță intrată în al doilea interval de timp Δt și, respectiv masa de substanță deversată în reactorul II.

Grupînd termenii se obține:

$$m_I^{(2)} = 2\;\Delta t\,f\,C_o - \frac{(\Delta t f)^2 C_o}{V_1}$$

După trei intervale de timp Δt, masa totală din reactorul I devine:

$$m_I^{(3)} = m_I^{(2)} + \Delta tf\, C_o - \frac{\Delta t\, f}{V_1}\left[2\,\Delta tf\, C_o - \frac{(\Delta tf)^2 C_o}{V_1}\right]$$

unde cei trei termeni din membrul drept au aceleași semnificații, sau:

$$m_I^{(3)} = 3\,\Delta tf\, C_o - \frac{3\,(\Delta tf)^2 C_0}{V_1} + \frac{(\Delta tf)^3 C_o}{V_1^2}$$

Printr-un calcul analog se obține:

$$m_I^{(4)} = 4\,\Delta tf\, C_o - 6\,\frac{(\Delta tf)^2 C_o}{V_1} + 4\,\frac{(\Delta tf)^3 C_o}{V_1^2} - \frac{(\Delta tf)^4 C_o}{V_1^3}$$

Folosind inducția matematică se arată ușor că pentru $n \in N$:

$$m_I^{(n)} = C_n^1 \Delta t\, fC_o - C_n^2\,\frac{(\Delta tf)^2}{V_1}\,Co + C_n^3\,\frac{(\Delta tf)^3}{V_1^2}\,C_o + \ldots (-1)^{n-2} C_n^{n-1}\,\frac{(\Delta tf)^{n-1}}{V_1^{n-2}} + (-1)^{n-1} C_n^n\,\frac{(\Delta tf)^n}{V_1^{n-1}}$$

de unde:

$$\frac{m_I^{(n)}}{V_1 C_o} = C_n^1\,\frac{\Delta tf}{V_1} - C_n^2\left(\frac{\Delta tf}{V_1}\right)^2 + C_n^3\left(\frac{\Delta tf}{V_1}\right)^3 + \ldots + (-1)^{n-1} C_n^n\left(\frac{\Delta tf}{V_1}\right)^n$$

sau:

$$1 - \frac{m_I^{(n)}}{V_1 C_o} = 1 - C_n^1\left(\frac{\Delta tf}{V_1}\right) + C_n^2\left(\frac{\Delta tf}{V_1}\right)^2 - C_n^3\left(\frac{\Delta tf}{V_1}\right)^3 + \ldots + (-1)^n C_n^n\left(\frac{\Delta tf}{V_1}\right)^n$$

Se observă că membrul drept reprezintă dezvoltarea binomului $\left(1 - \frac{\Delta t}{f}\right)^n$.

Trecînd la limită, pentru $n \to \infty$ și deci $\Delta t = \frac{t}{n} \to 0$, se obține:

$$\lim_{n\to\infty}\left(1 - \frac{m_I^{(n)}}{V_1 C_o}\right) = \lim_{n\to\infty}\left(1 - \frac{tf}{nV_1}\right)^n$$

sau:

$$1 - \frac{m_I^{(t)}}{V_1 C_o} = e^{-\frac{tf}{V_1}}$$

de unde:

$$m_I(t) = V_1 C_o\left(1 - e^{-\frac{tf}{V_1}}\right) \qquad (1)$$

Ecuația (1) se poate folosi pentru determinarea masei totale a reactanților și produșilor în reactorul I la un anumit interval de timp după pornirea instalației, sau pentru determinarea concentrației totale după același interval de timp:

$$C_I(t) = C_o\left(1 - e^{-\frac{tf}{V_1}}\right) \qquad (2)$$

Funcția astfel obținută se poate folosi și pentru calculul intrării în regim a unui reactor catalitic în fază gazoasă cu recirculare continuă [1], fiind similară cu expresia menționată de K i p e r m a n [2].

$$\tau = \theta\, ln\, \alpha$$

unde:

τ reprezintă timpul de intrare în regim;

$$\theta = \frac{V_1}{f};$$

$$\alpha = \frac{C_o - C(t)}{C_o}$$

Modelul matematic pentru variația concentrației totale în reactorul II

Spre deosebire de reactorul I, care este alimentat cu o soluție cu concentrație constantă a substanțelor inițiale, suma concentrației reactanților și produșilor de reacție care alimentează reactorul II variază în timp conform ecuației (2). Considerînd că și reactorul II a fost umplut inițial cu același mediu de reacție ca și reactorul I, după primul interval de timp Δt masa de substanță din reactorul II va fi:

$$m_{II}^{(1)} = C_o\left(1 - e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}\right)\Delta tf$$

După intervalul de timp 2 Δt:

$$m_{II}^{(2)} = C_o\left(1 - e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}\right)\Delta tf + C_o\left(1 - e^{-\frac{2\,\Delta\, tf}{V_1}}\right)\Delta tf - C_o\left(1 - e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}\right)\Delta tf \cdot \frac{\Delta tf}{V_2}$$

unde termenii din membrul drept reprezintă masa de substanță existentă în reactorul II înainte de intervalul de timp 2 Δt, masa de substanță introdusă în reactor după intervalul de timp 2 Δt și, respectiv, masa de substanță deversată din reactor după intervalul de timp Δt.

Adunînd și scăzînd termenul $V_2 C_0$ și regrupînd termenii se obține:

$$m_{II}^{(2)} = V_2 C_o - C_o\,\Delta tf\, e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}\left[\left(1 - \frac{\Delta tf}{V_2}\right) + e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}\right] - V_2 C_o\left(1 - \frac{\Delta tf}{V_2}\right)^2$$

După trei intervale de timp Δt se obține:

$$m_{II}^{(3)} = \left\{V_2 C_o - C_o\,\Delta tf\, e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}\left[\left(1 - \frac{\Delta tf}{V_2}\right) + e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}\right] - V_2 C_o\left(1 - \frac{\Delta tf}{V_2}\right)^2\right\} + \left\{C_o\left(1 - e^{-\frac{3\,\Delta\, tf}{V_1}}\right)\Delta tf\right\} - \left\{V_2 C_o - C_o\,\Delta tf\, e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}\left[\left(1 - \frac{\Delta tf}{V_2}\right) + e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}\right] - V_2 C_o\left(1 - \frac{\Delta tf}{V_2}\right)^2\right\}\frac{\Delta tf}{V_2}$$

unde termenii din cele trei acolade au aceleași semnificații ca mai sus.

Grupînd termenii în mod convenabil se obține:

$$m_{II}^{(3)} = V_2C_o - C_o\,\Delta tf\,e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}\left[\left(1-\frac{\Delta tf}{V_2}\right)^2 + e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}\left(1-\frac{\Delta tf}{V_2}\right) + e^{-\frac{2\Delta tf}{V_1}}\right] - V_2C_o\left(1-\frac{\Delta tf}{V_2}\right)^3$$

Pentru a se putea trece la generalizarea expresiei pentru $n \in N$ oarecare, se folosește o formă mai restrînsă a acestei expresii:

$$m_{II}^{(3)} = V_2C_o - C_o\,\Delta tf\,e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}\frac{e^{-\frac{3\Delta tf}{V_1}} - \left(1-\frac{\Delta tf}{V_2}\right)^3}{e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}} - \left(1-\frac{\Delta tf}{V_2}\right)} - V_2C_o\left(1-\frac{\Delta tf}{V_2}\right)^3$$

Folosind metoda inducției matematice, se obține expresia generalizată:

$$m_{II}^{(n)} = V_2C_o - C_o\,\Delta tf\,e^{-\frac{\Delta f}{V_1}}\frac{e^{-\frac{n\Delta f}{V_1}} - \left(1-\frac{\Delta tf}{V_2}\right)^n}{e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}} - \left(1-\frac{\Delta tf}{V_2}\right)} - V_2C_o\left(1-\frac{\Delta tf}{V_2}\right)^n$$

Pentru $n \to \infty$ și $\Delta t = \dfrac{t}{n} \to 0$ se obține:

$$\lim_{n\to\infty} m_{II}^{(n)} = V_2C_o - \lim_{n\to\infty}\frac{tf}{n}\,e^{-\frac{tf}{nV_1}}\frac{e^{-\frac{tf}{V_1}} - \left(1-\frac{tf}{nV_2}\right)^n}{e^{-\frac{tf}{nV_1}} - \left(1-\frac{tf}{nV_2}\right)} - \lim_{n\to\infty} V_2C_o\left(1-\frac{tf}{nV_2}\right)^n$$

sau:

$$\lim_{n\to\infty} m_{II} = V_2C_o\left(1-e^{-\frac{tf}{V_2}}\right) - C_o\frac{e^{-\frac{tf}{V_1}} - e^{-\frac{tf}{V_2}}}{\lim\limits_{n\to\infty}\dfrac{e^{-\frac{tf}{nV_1}} - 1 + \frac{tf}{nV_2}}{\frac{tf}{n}}}$$

Aplicînd regula lui L'Hospital se obține:

$$\lim_{n\to\infty} m_{II}^{(n)} = V_2C_o\left(1-e^{-\frac{tf}{V_2}}\right) - C_o\frac{e^{-\frac{tf}{V_1}} - e^{-\frac{tf}{V_2}}}{\lim\limits_{n\to\infty}\dfrac{e^{-\frac{tf}{nV_1}}\frac{tf}{n^2V_1} - \frac{tf}{n^2V_2}}{-\frac{tf}{n^2}}}$$

sau:

$$m_{II} = V_2C_o\left(1-e^{-\frac{tf}{V_2}}\right) + C_o\frac{e^{-\frac{tf}{V_1}} - e^{-\frac{tf}{V_2}}}{\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}}$$

care printr-o nouă regrupare duce la modelul matematic pentru variația masei de substanță în reactorul II:

$$m_{II}(t) = V_2C_o\left(1-e^{-\frac{tf}{V_2}}\right) + C_o\frac{V_1V_2}{V_2-V_1}\left(e^{-\frac{tf}{V_1}} - e^{-\frac{tf}{V_2}}\right) \quad (3)$$

Prin împărțirea membrului drept la volumul reactorului *II* se obține modelul matematic corespunzător pentru concentrația de substanță din reactorul II:

$$C_{II}(t) = C_o\left(1-e^{-\frac{tf}{V_2}}\right) + C_o\frac{V_1}{V_2-V_1}\left(e^{-\frac{tf}{V_1}} - e^{-\frac{tf}{V_2}}\right) \quad (4)$$

Un caz particular interesant este acela cînd, pentru evitarea diluției nedorite a produsului, instalația este pusă în funcțiune cu reactorul *II* gol. Acest lucru este posibil datorită faptului că, de regulă, reacția are loc în mare parte în reactorul *I*, reactorul II servind numai pentru perfectarea reacției și, deci, efectele termice în acest reactor sînt sensibil mai mici.

Pentru calculul modelului matematic în acest caz se deosebesc două etape:

— de la momentul $t = 0$ pînă la umplerea reactorului II;

— după umplerea reactorului II.

Timpul necesar umplerii reactorului *II* este, evident:

$$t^{(u)} = \frac{V_2}{f}$$

Masa acumulată pînă la acest moment în reactorul II este integrala definită pe intervalul $[0, t]$ din $C_I(t)\,f$:

$$m_{II}^{\star}(t) = \int_0^t C_o\left(1-e^{-\frac{tf}{V_1}}\right) f\,dt$$

În momentul umplerii, masa totală a reactanților și produșilor din reactorul II va fi:

$$m_{II}^{\star}(u) = C_o\left[V_2 - V_1 + V_1\,e^{-\frac{V_2}{V_1}}\right]$$

unde prin $m_{II}^{\star}(u)$ s-a notat masa totală a reactanților și produșilor din reactorul II în momentul umplerii.

Pentru calculul variației masei totale a reactanților și produșilor din reactorul *II* la $t > t^{(u)}$ se pornește de la ecuația (5). După primul interval de timp Δt, în reactorul *II* va intra o cantitate de substanță din reactorul *I*, iar o altă cantitate va deversa în rezervorul de produs brut:

$$m_{II}^{\star(1)} = C_o\left[V_2 - V_1\left(1-e^{-\frac{V_2}{V_1}}\right)\right] + \Delta tf\,C_o\left(1-e^{-\frac{V_2}{V_1}-\frac{\Delta tf}{V_1}}\right) - \Delta tf\,C_o\left[1-\frac{V_1}{V_2}\left(1-e^{-\frac{V_2}{V_1}}\right)\right]$$

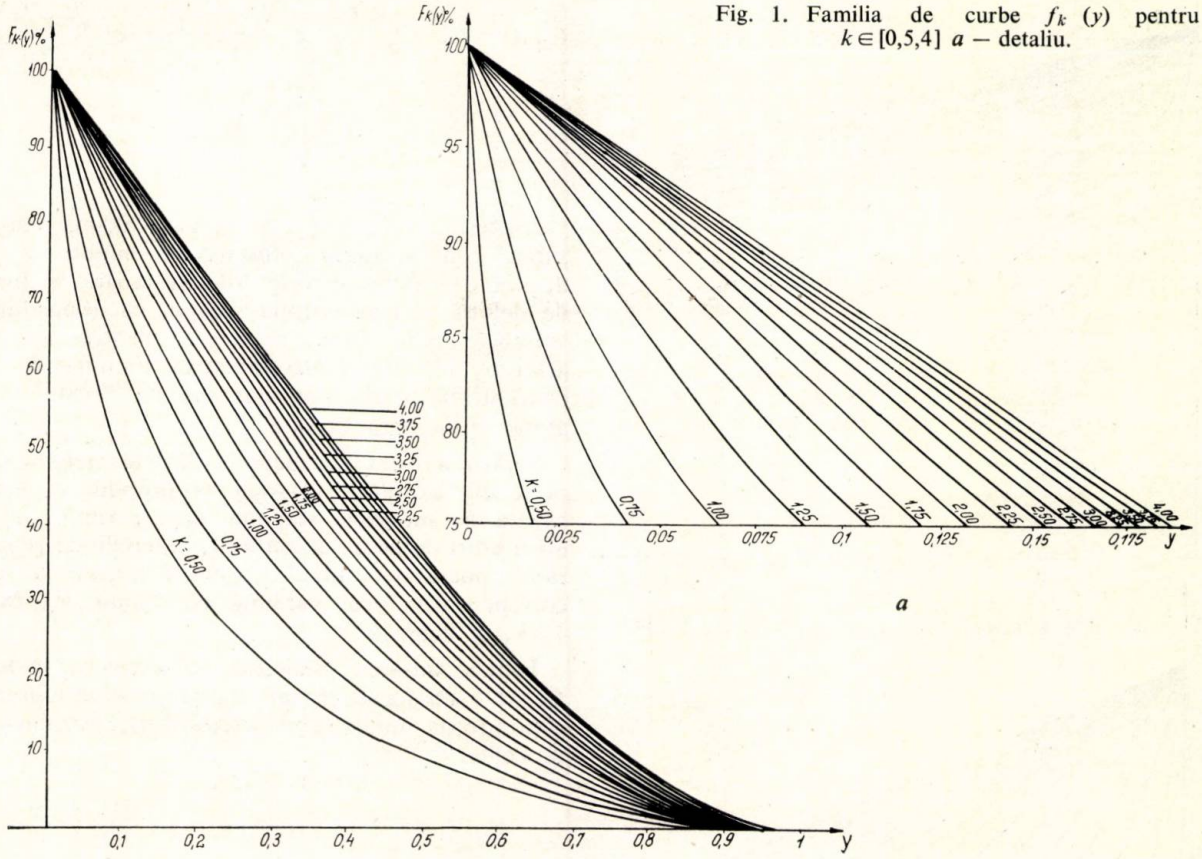


Fig. 1. Familia de curbe f_k (y) pentru $k \in [0,5,4]$ a — detaliu.

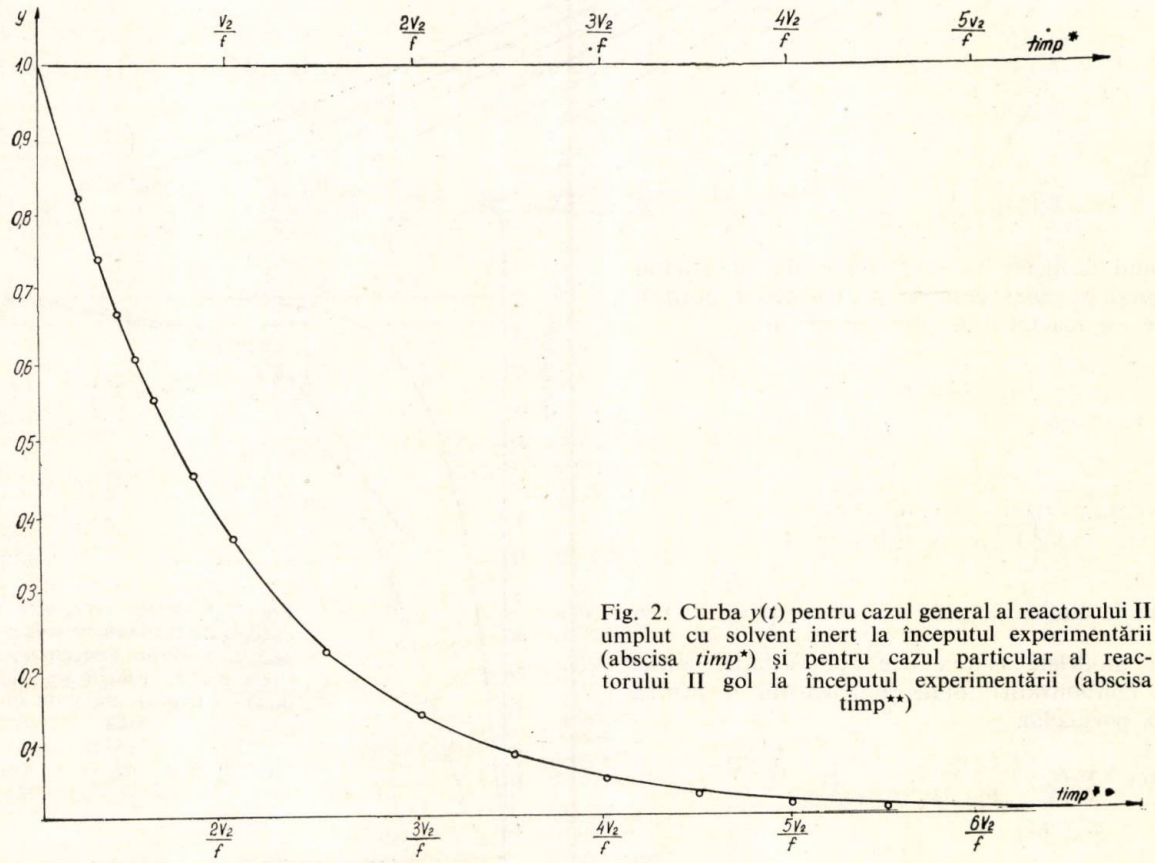


Fig. 2. Curba $y(t)$ pentru cazul general al reactorului II umplut cu solvent inert la începutul experimentării (abscisa *timp**) și pentru cazul particular al reactorului II gol la începutul experimentării (abscisa timp**)

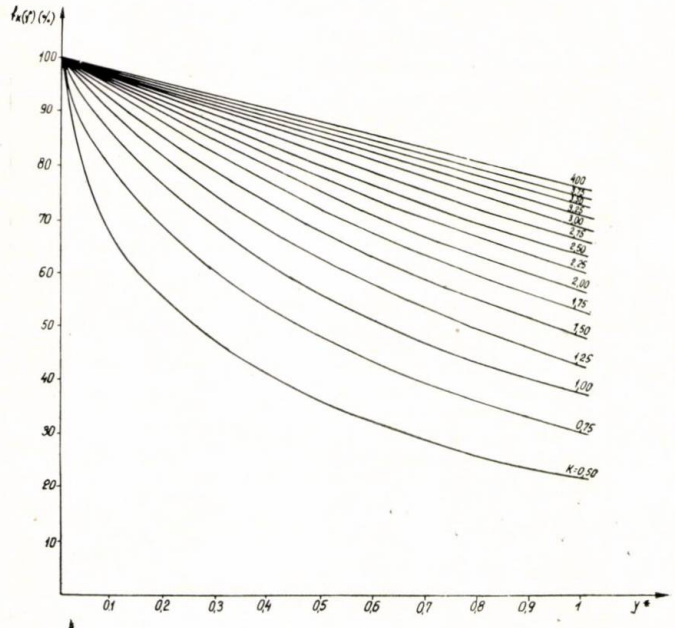


Fig. 3. Familia de curbe $f_k(y^*)$ pentru $k \in [0,5, 4]$

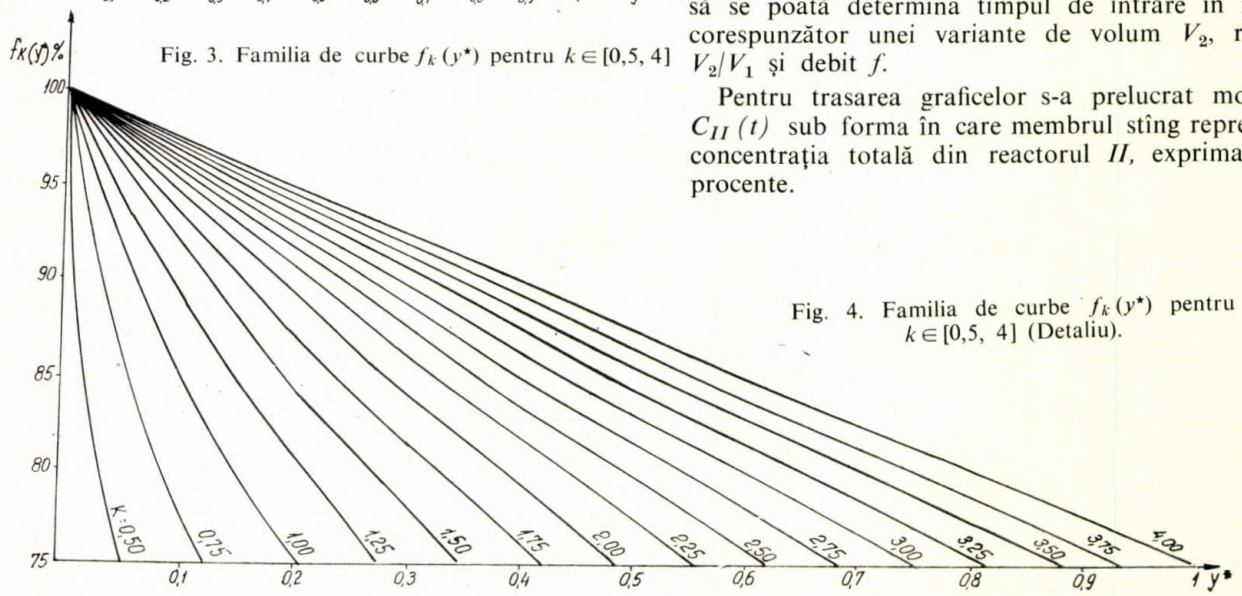


Fig. 4. Familia de curbe $f_k(y^*)$ pentru $k \in [0,5, 4]$ (Detaliu).

Ordonînd termenii în mod convenabil şi urmînd o cale analogă celei descrise pentru cazul pornirii instalaţiei cu reactorul *II* plin, se obţine:

$$m_{II}^{*(n)} = V_2 - \Delta t f e^{-\frac{V_2}{V_1}} - \frac{\Delta t f}{V_1} \frac{\left(1 - \frac{tf}{V_2}\right)^n - e^{-\frac{n\Delta tf}{V_1}}}{\left(1 - \frac{\Delta tf}{V_2}\right) - e^{-\frac{\Delta tf}{V_1}}} - V_1\left(1 - e^{-\frac{V_2}{V_1}}\right)\left(1 - \frac{\Delta tf}{V_2}\right)^n$$

Trecînd la limită pentru $n \to \infty$ şi $\Delta t = \frac{t}{n} \to 0$, se obţin modelele matematice ale variaţiei masei totale şi concentraţiei totale în reactorul *II* pentru acest caz particular:

$$m_{II}^{*}(t) = V_2 C_o - \frac{V_1 V_2 C_o}{V_2 - V_1} e^{-\frac{V_2}{V_1}}\left(e^{-\frac{tf}{V_2}+1} - e^{-\frac{tf}{V_1}+\frac{V_2}{V_1}}\right) - V_1 C_o\left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right)e^{-\frac{tf}{V_2}+1} \quad (6)$$

sau:

$$C_{II}^{*}(t) = C_o - \frac{V_1 C_o}{V_2 - V_1} e^{-\frac{V_2}{V_1}}\left(e^{-\frac{tf+1}{V_2}} - e^{-\frac{tf}{V_1}+\frac{V_2}{V_1}}\right) - \frac{V_1}{V_2} C_o\left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right)^{-\frac{tf}{V_2}+1} \quad (7)$$

Expresiile astfel obţinute permit calculul variaţiei sumei concentraţiilor substanţelor iniţiale şi produşilor de reacţie, în cele două reactoare, în funcţie de debitul şi concentraţia soluţiei de alimentare şi volumele celor două reactoare, pentru un timp arbitrar, precum şi determinarea timpului în care concentraţia totală a substanţelor din fiecare reactor atinge o anumită valoare.

Pentru a evita efectuarea calculelor relativ complexe din expresiile (3)—(7), se propune o metodă bazată pe modelele stabilite, care permite ca prin două citiri de pe două grafice cu valabilitate generală să se poată determina timpul de intrare în regim corespunzător unei variante de volum V_2, raport V_2/V_1 şi debit f.

Pentru trasarea graficelor s-a prelucrat modelul $C_{II}(t)$ sub forma în care membrul stîng reprezintă concentraţia totală din reactorul *II*, exprimată în procente.

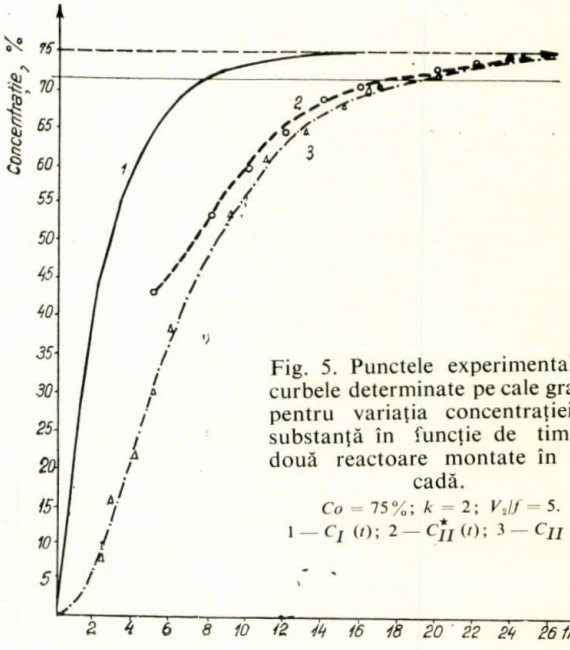


Fig. 5. Punctele experimentale şi curbele determinate pe cale grafică pentru variaţia concentraţiei de substanţă în funcţie de timp în două reactoare montate în cascadă.

$Co = 75\%$; $k = 2$; $V_2/f = 5$.

$1 - C_I(t)$; $2 - C_{II}^{*}(t)$; $3 - C_{II}(t)$.

$$\frac{C_{II}(t)}{C_o} = 1 - e^{-\frac{tf}{V_2}} + \frac{V_1}{V_2 - V_1}\left(e^{-\frac{tf}{V_1}} - e^{-\frac{tf}{V_2}}\right)$$

Făcînd notaţiile:

$$y = e^{-\frac{tf}{V_2}}$$

$$k = \frac{V_2}{V_1}$$

$$f_k(y) = \frac{C_{II}(t)}{C_o}$$

se obţine:

$$f_k(y) = 1 - y + \frac{1}{k-1}(y^k - y)$$

În continuare s-a reprezentat familia de curbe $f_k\ (y)$ cu parametrul k, luîndu-se pasul $k = 0{,}25$ şi $k \in [0{,}5, 4]$. Domeniul de definiţie va fi $y \in [0{,}1]$. Graficul este prezentat în figura 1.

Trasarea unui grafic utilizabil pentru cazul general al familiei $y = e^{-\frac{tf}{V_2}}$ s-a făcut luînd ca unitate, pe axa variabilei independente, mărimea $\frac{V_2}{f}$ · Graficul din figura 2 reprezintă curba $y = e^{-\frac{tf}{V_2}}$, axa variabilei independente fiind cea notată cu timp *.

Pentru cazul particular al pornirii instalaţiei cu reactorul *II* gol, făcînd notaţia:

$$y^* = e^{-\frac{tf}{V_2}+1}$$

şi procedînd similar cu cazul general descris, se obţine:

$$f_k(y^*) = 1 + \frac{e^{-k}}{k-1}\,y^{*k} - \left(\frac{e^{-k}}{k-1} + \frac{1 - e^{-k}}{k}\right)y^*$$

Figura 3 înfăţişează familia de curbe $f_k\ (y^*)$ pe domeniul de definiţie $y \in [0{,}1]$ şi $k \in [0{,}5{,}4]$ cu pasul $k = 0{,}5$. Graficul funcţiei $y = e^{-\frac{tf}{V_2}+1}$ este trasat tot în figura 2, cu o deplasare a ordonatei cu o unitate V_2/f. Citirile corespunzătoare acestui caz se efectuează pe axa timpului notată cu timp **. În figura 4 se prezintă un detaliu al figurii 3.

Pentru a determina timpul de intrare în regim, corespunzător unei variante de debit, volum şi raport de volume, în figura 1 se fixează pe axa $f_k\ (y)$ valoarea-limită considerată ca făcînd parte din regimul normal de lucru, şi cu ajutorul curbei ce corespunde valorii k date se citeşte valoarea lui y pe axa acestei variabile. Pentru valoarea y determinată se citeşte timpul corespunzător intrării în regim, utilizîndu-se figura 2 cu axa timpului *timp**.

Pentru cazul particular menţionat se folosesc figura 3 şi figura 2, cu axa timpului *timp***.

Pentru verificarea metodei s-a efectuat o determinare experimentală a variaţiei concentraţiei de substanţă la două reactoare în fază lichidă montate în cascadă, cu un volum de 1, respectiv 2 l, alimentate cu soluţie de alcool metilic 75%, cu debit de 0,4 l/h, reactoarele fiind umplute iniţial cu apă.

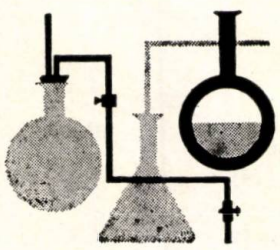
În figura 5 s-au trasat valorile experimentale ale variaţiei concentraţiei de metanol în timp pentru cele două cazuri descrise în lucrare, precum şi curbele teoretice determinate cu ajutorul graficelor din figurile 1—4. Din această figură se observă concordanţa deplină dintre valorile experimentale şi curbele determinate pe baza modelelor.

Pentru acest caz, considerînd intrarea în regim apreciată la o abatere de 5% faţă de valoarea corespunzătoare concentraţiei iniţiale, intrarea în regim are loc pentru reactorul I în 8 ore, iar pentru reactorul II la 20 ore după pornirea instalaţiei. Cînd pornirea instalaţiei are loc cu reactorul II gol, timpul de intrare în regim a acestuia este de 18 ore.

Alimentarea reactoarelor cu un amestec de substanţe, precum şi producerea unor reacţii chimice în reactoare nu afectează calculele, dacă se consideră concentraţia totală a substanţelor iniţiale şi produşilor în ipotezele de lucru menţionate la începutul lucrării.

Bibliografie

1. Vosolsobe, J. şi Michalek, J. Collection of Czechoslovak Chemical Communications **31**, nr. 7, 1966, p. 2 646.
2. Kiperman, S. L. Kinetika i kataliz, **13**, nr. 3, 1972, p. 623.



CONSTANTIN FIROIU
OLGA IULIAN

Contribuții privind obținerea pe cale galvanică a aliajelor Fe—Cr—Ni

II. Cercetarea tensiunilor interne și a durității aliajelor*

D.C. 669.15'26'24

The influence exerted on the internal stresses during the electrolysis by factors such as the current density, the working parameters, the *p*H of the electrolyte and the concentration of the tetrasodic complexon used as a complexation agent has been studied. The research carried out allowed to establish that by working at comparatively low current densities (10—20 A/sq dm) and high tetrasodic complexon concentrations (250—300 g/l) at a *p*H = 2, it is possible to obtain non-fissurated semiglossy deposits with a thickness attaining 12—15μ.
Durity determinations for alloys of different compositions have also been conducted. The values obtained demonstrate that the alloys deposited by galvanic way are harder (450—850 Vickers units) than the same alloys obtained by pyrometallurgical way.

Tensiunile interne, care tind să mărească sau să micșoreze volumul depunerilor galvanice, se manifestă, într-o măsură mai mare sau mai mică, la depunerea tuturor metalelor și aliajelor. Prezența lor modifică unele proprietăți ale straturilor metalice, dintre care se menționează: duritatea, fragilitatea, aderența și proprietățile electrice și magnetice.

Dacă tensiunile interne ating valori foarte ridicate, sînt posibile fisurarea și exfolierea straturilor și chiar deformarea obiectelor acoperite. Deteriorarea depunerilor galvanice de către tensiunile interne scade valoarea proprietăților anticorosive și mecanice ale acestora.

Neajunsurile pe care le provoacă tensiunile interne în practica galvanică au dus la numeroase cercetări, cu scopul de a se elucida cauzele apariției acestor tensiuni [1—10].

Pînă în prezent s-au acumulat foarte multe informații privind tensiunile interne în depunerea separată a fierului, cromului și nichelului, dar există puține date referitoare la depunerea aliajelor acestor metale [11]. O cercetare mai atentă a fost efectuată de către Gowri și Shenoi [12], care au determinat tensiunile interne care apar la depunerea aliajelor Fe—Cr—Ni dintr-un electrolit pe bază de sulfați, cu adaos de citrat trisodic.

Această lucrare conține date cu privire la tensiunile interne care apar la depunerea aliajelor Fe—Cr—Ni din electroliți cu complexon tetrasodic (sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic), în calitate de substanță de complexare, precum și date legate de duritatea straturilor.

I. Partea experimentală

Tensiunile interne au fost determinate experimental prin metoda catodului flexibil, utilizîndu-se un dispozitiv aplicabil electroliților netransparenți [14].

În calitate de catod s-au folosit folii de cupru cu dimensiunile de 70 × 8 × 0,08 mm, avînd sudat la partea superioară o sîrmă din nichelină cu lungimea de 70 mm și cu diametrul de 0,08 mm, în calitate de ac indicator.

Pregătirea catozilor înainte de experimentare a constat în lustruirea unei fețe, măsurarea grosimii cu optimetrul, cîntărirea la balanța analitică și izolarea electrică a celeilalte fețe.

Ca anod s-a folosit o folie de platină cu aceleași dimensiuni ca și catodul.

După fiecare experiență s-a îndepărtat stratul electroizolant de pe catod și s-au determinat din nou greutatea și grosimea acestuia. Cunoscînd grosimea stratului depus și timpul de electroliză, s-a calculat viteza medie de depunere galvanică. Cu această valoare s-a calculat grosimea stratului de aliaj la anumite intervale ale timpului de electroliză.

Rezultatele experimentale au fost prezentate în diagrame avînd pe ordonată tensiunile interne, exprimate convențional în valori ale săgeții catodului flexibil, în mm, iar pe abscisă — grosimea aliajului depus, în μ. Mărimea săgeții catodului servește la aprecierea mărimii tensiunilor interne; cu cît săgeata este mai mare, cu atît tensiunile interne sînt mai ridicate. Săgeata catodului a fost citită direct pe scala aparatului.

Pentru cîteva condiții de electroliză, tensiunile interne au fost exprimate și în kgf/cm², folosind următoarea relație de calcul [14]:

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{E \cdot s^2 \cdot z}{d \cdot l^2} \qquad (1)$$

unde:

σ este valoarea tensiunilor interne, kgf/cm²;
E — modulul de elasticitate al depunerii, kgf/cm²;
d — grosimea depunerii, cm;

* Nota I a apărut în Revista de chimie nr. 4/1974

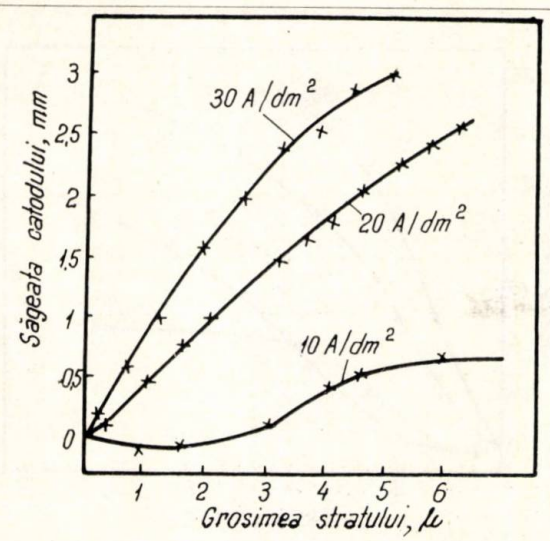


Fig. 1. Variația săgeții catodului flexibil în funcție de grosimea stratului de aliaj, pentru densitatea de curent 10, 20, 30 A/dm², la temperatura de 25°C și pH = 2,3.

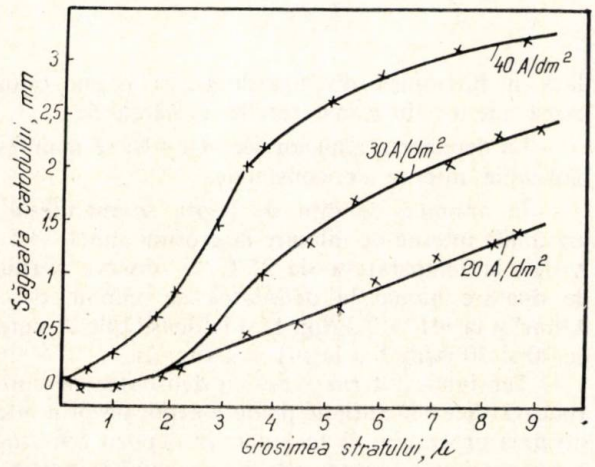


Fig. 2. Variația săgeții catodului flexibil în funcție de grosimea stratului de aliaj pentru densitățile de curent de 20, 30, 40 A/dm², la temperatura de 25°C și pH = 2.

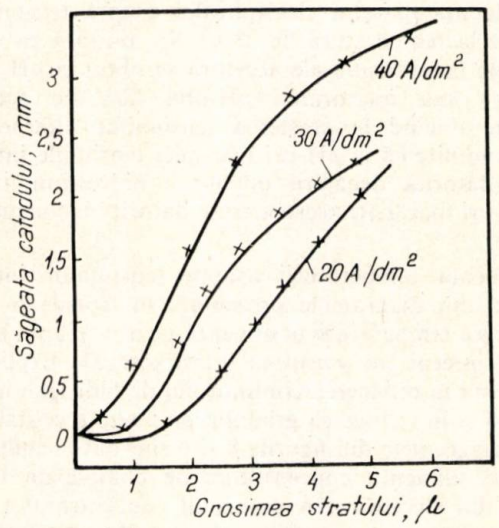


Fig. 3. Variația săgeții catodului flexibil în funcție de grosimea stratului de aliaj, pentru densitățile de curent 20, 30, 40 A/dm², la temperatura de 25°C și pH = 1,7.

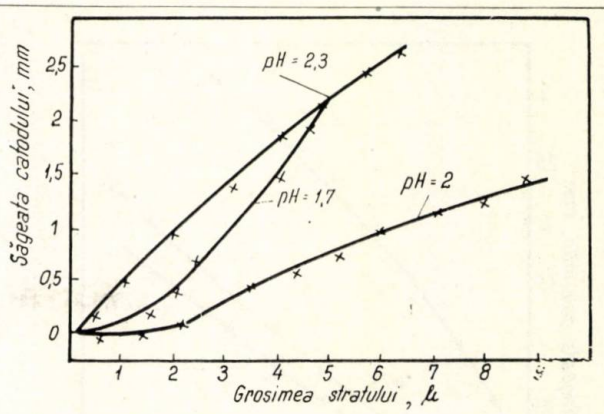


Fig. 4. Variația săgeții catodului flexibil în funcție de grosimea stratului de aliaj pentru pH-urile 1,7; 2 și 2,3, la temperatura de 25°C și densitatea de curent de 20 A/dm².

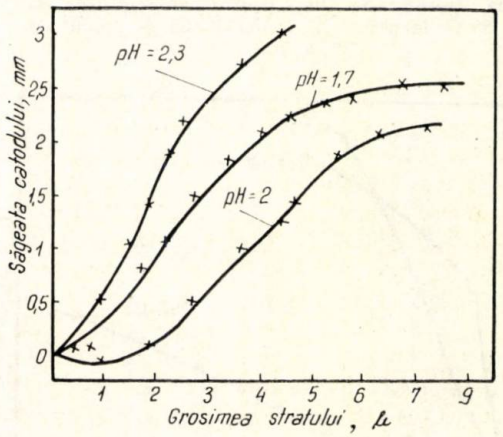


Fig. 5. Variația săgeții catodului flexibil în funcție de grosimea stratului de aliaj pentru pH-urile 1,7; 2 și 2,3, la temperatura de 25°C și densitatea de curent de 30 A/dm².

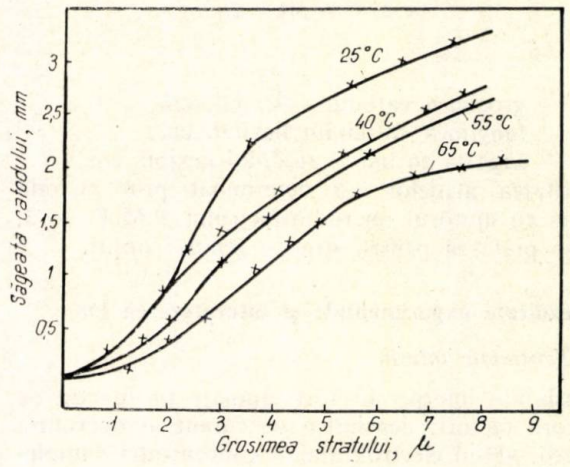


Fig. 6. Variația săgeții catodului flexibil în funcție de grosimea stratului de aliaj, pentru temperaturile de 25, 40, 55, 65°C, la pH = 2 și densitatea de curent de 40 A/dm².

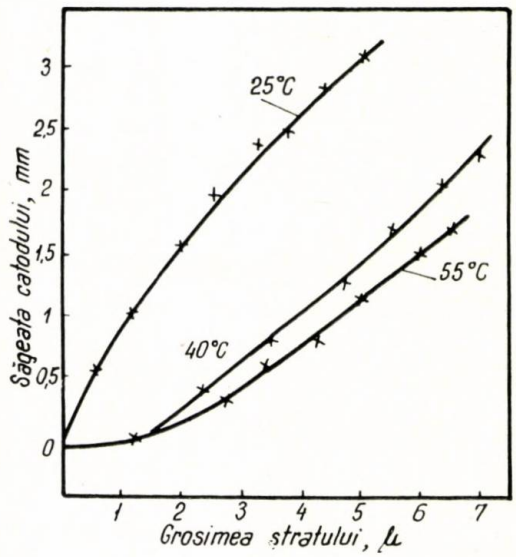


Fig. 7. Variația săgeții catodului flexibil în funcție de grosimea stratului de aliaj, pentru temperaturile de 25, 40, 55°C, la pH = 2,3 și densitatea de curent de 30 A/dm².

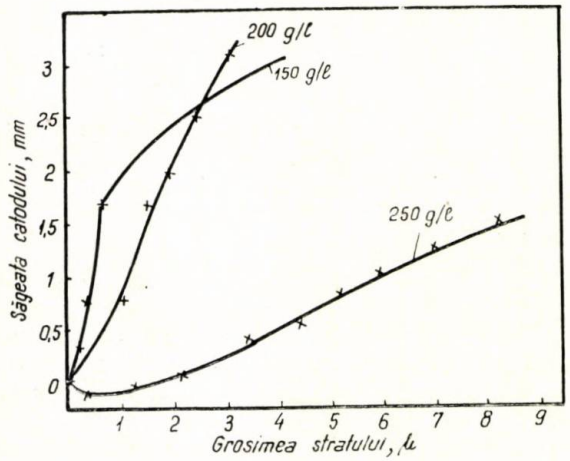


Fig. 8. Variația săgeții catodului flexibil în funcție de grosimea stratului de aliaj, pentru concentrațiile de complexon tetrasodic 150, 200, 250 g/l, la temperatura de 25°C și pH = 2.

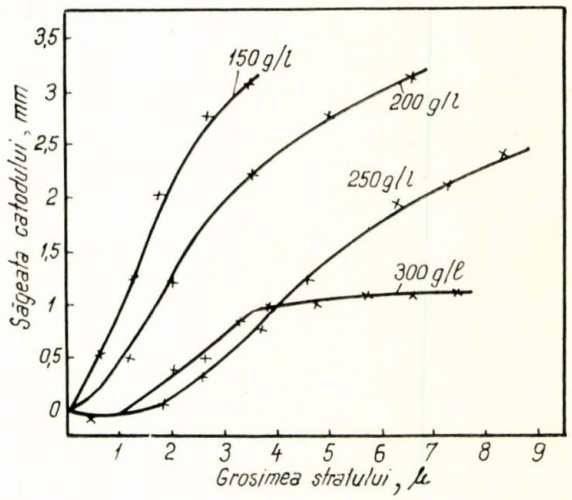


Fig. 9. Variația săgeții catodului flexibil în funcție de grosimea stratului de aliaj, pentru concentrațiile de complexon tetrasodic 150, 200, 250, 300 g/l, la temperatura de 25°C și pH = 2.

s — grosimea catodului flexibil, cm;
l — lungimea catodului flexibil, cm;
z — săgeata curburii catodului flexibil, cm.

Duritatea aliajelor s-a determinat prin metoda Vickers cu ajutorul microdurimetrului P.M.T. — 3, care se pretează pentru straturi relativ subțiri.

II. Rezultate experimentale și interpretarea lor

1. *Tensiunile interne*

Tensiunile interne au fost studiate în funcție de următorii factori: densitatea de curent, temperatura de lucru, pH-ul electrolitului și concentrația complexonului tetrasodic, rezultatele experimentale obținute fiind prezentate în diagramele din figurile 1—9.

Variația tensiunilor interne în funcție de grosimea straturilor, pentru diferite densități de curent, este dată în diagramele din figurile 1,2 și 3. Din examinarea acestor diagrame rezultă următoarele:

— La depunerea aliajelor Fe—Cr—Ni se manifestă tensiunile interne de contracție.

— În anumite condiții de lucru, se manifestă și tensiunile interne de dilatare la grosimi sub 1—1,5 μ. Astfel, la temperatura de 25°C se observă tensiune de dilatare numai la densitatea de curent de 10 A/dm² și la pH = 2,3 (fig. 1) și la densitățile de curent de 20 și 30 A/dm² și la pH = 2 (fig. 2).

— Tensiunile interne cresc cu densitatea de curent aplicată. Această variație poate fi explicată prin intensificarea procesului de includere în depozit a hidrogenului rezultat la catod, odată cu aliajul respectiv, și a produșilor bazici ai celor trei metale care alcătuiesc aliajul, în special ai cromului.

Diagramele din figurile 4 și 5 dau indicații cu privire la influența pH-ului electrolitului asupra tensiunilor interne la temperatura de 28°C. Se constată că valorile cele mai scăzute ale acestora se obțin la pH = 2, mărirea sau micșorarea pH-ului față de această valoare ducînd la creșterea tensiunilor interne. Se poate admite că la pH-uri mai mici tensiunile interne cresc datorită degajării intense a hidrogenului, iar la pH-uri mai mari acestea cresc datorită incluziunilor bazice.

Influența temperaturii asupra tensiunilor interne rezultă din diagramele prezentate în figurile 6 și 7. Creșterea temperaturii acționează pozitiv asupra tensiunilor interne, în sensul că le micșorează. Explicația ar consta în reducerea conținutului de hidrogen inclus în aliaj și în reducerea gradului de finețe a cristalelor.

În diagramele din figurile 8 și 9 sînt date rezultatele privind influența concentrației de complexon tetrasodic din electrolit. În domeniul concentrațiilor studiate, creșterea concentrației de complexon tetrasodic are ca efect scăderea tensiunilor interne.

Valorile tensiunilor interne calculate cu relația (1) sînt date în tabela 1.

Tabela 1

VALORI ORIENTATIVE ALE TENSIUNILOR INTERNE LA DEPUNEREA ALIAJELOR Fe-Cr-Ni.

*p*H-ul electrolitului	Temp. de lucru, °C	Grosimea catodului, μ	Grosimea stratului de aliaj μ	Tensiunile interne, kgf/cm², pentru densitățile de curent:			
				10A/dm²	20A/dm²	30A/dm²	40A/dm²
2,3	25	80	5	729,4	2640	3718	—
			12	499,4	1760	2255	—
	40	80	5	—	957	1683	2870
			12	—	1100	1870	2244
	55	80	5	—	—	1375	2398
			12	—	—	1848	2090
2	25	80	5	599	836	1810	3130
			12	418	998	1400	1780
	40	80	5	—	600	1440	2340
			12		950	1350	1650
	55	80	5	—	—	960	2220
			12	—	—	1260	1550
1,7	25	80	5	—	2550	2750	3800
			12	—	—	1610	2000

Se precizează că valorile date în tabela 1 sînt orientative, deoarece în calcul s-a luat modulul de elasticitate, E, al cromului egal cu $2{,}1.10^6$ kgf/cm^6, şi nu acela al aliajului, a cărui valoare nu se cunoaşte.

Din cercetarea la microscopul metalografic a aliajelor depuse pe catozi neflexibili din cupru, care confirmă datele din tabela 1, se desprind următoarele observaţii:

— Toate depunerile obţinute la pH = 1,7 se fisurează începînd de la grosimea de 5—6 μ (fig. 10), în special pe extremităţile catodului.

— La pH = 2 şi la densităţile de curent de 10 şi 20 A/dm², precum şi la pH = 2,3 şi la densitatea de curent de 10 A/dm², straturile de aliaje nu se fisurează nici pînă la grosimi de 12—15 μ (fig. 11) şi au un aspect plăcut semilucios.

— Creşterea temperaturii permite obţinerea de depuneri nefisurate la densităţi de curent mai mari decît cele aplicate la temperatura camerei.

2. *Duritatea aliajelor*

Aliajele obţinute pe cale galvanică sînt, în general, mai dure decît aliajele corespunzătoare obţinute pe cale pirometalurgică. Această caracteristică se explică prin faptul că duritatea, ca de altfel şi alte proprietăţi mecanice, depinde de microstructura şi textura

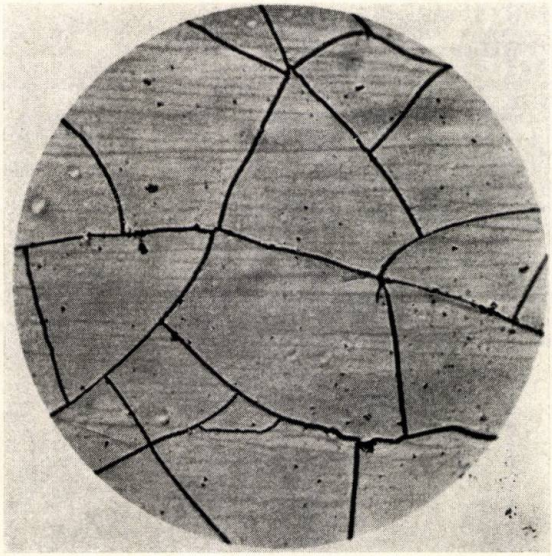


Fig. 10. Depunere de aliaj Fe-Cr-Ni fisurată (×100).

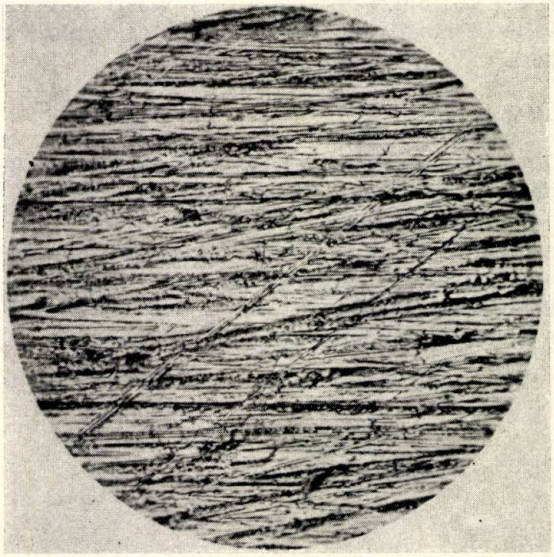


Fig. 11. Depunere de aliaje Fe-Cr-Ni nefisurată (× 100).

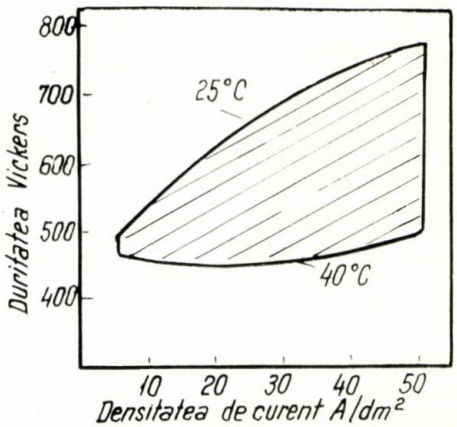


Fig. 12. Domeniul de variaţie a durităţii aliajelor Fe-Cr-Ni în funcţie de densitatea de curent, la temperaturile de 25 şi 40°C şi pH = 2,3.

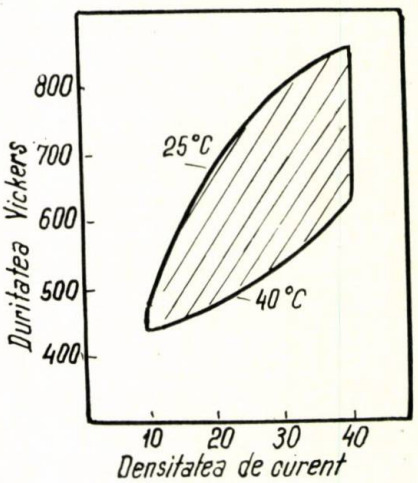


Fig. 13. Domeniul de variaţie a durităţii aliajelor Fe-Cr-Ni în funcţie de densitatea de curent, la temperaturile de 25 şi 40°C şi pH = 2.

cristalină, precum şi de impurităţile metalice şi nemetalice incluse în depunere în timpul electrolizei.

Duritatea variază în limite largi, în funcţie de temperatură, densitate de curent, pH-ul şi compoziţia electrolitului [15].

Pentru ca determinările să nu fie influenţate de metalul catodului, s-au făcut mai multe încercări în vederea stabilirii grosimii minime a straturilor de aliaj la care duritatea nu mai poate fi afectată de catod. Experienţele au dus la o grosime minimă de circa 7 μ. Pentru siguranţă, s-a lucrat cu straturi de 9—10 μ depuse pe plăcuţe de cupru. Determinările au fost efectuate la o sarcină de apăsare de 0,020 kgf, timp de 20 s. Rezultatele obţinute sînt prezentate în figurile 12 şi 13.

Din examinarea celor două diagrame rezultă că duritatea aliajelor Fe—Cr—Ni obţinute din electroliţi cu adaos de complexon tetrasodic au valori între 450 şi 850 unităţi Vickers, adică valori superioare oţelurilor inoxidabile obţinute pe cale pirometalurgică.

III. Concluzii

Din examinarea rezultatelor experimentale obţinute se desprind următoarele concluzii:

1. La depunerea galvanică a aliajelor Fe—Cr—Ni se manifestă tensiunile interne de contracţie, a căror valoare creşte cu densitatea de curent aplicată. În anumite condiţii de lucru, la grosimi de 1—1,5 μ apar şi tensiuni interne de dilatare, cu valori mici.

2. Tensiunile interne scad cu temperatura de lucru şi cu concentraţia adaosului de complexon tetrasodic. În funcţie de pH-ul electrolitului, se constată că la pH = 2 tensiunile interne au valori minime.

3. Lucrînd la densităţi de curent relativ mici (10—20 A/dm²) şi la concentraţii ridicate de complexon tetrasodic (250—300 g/l) la pH = 2, s-au putut obţine depuneri nefisurate cu grosimi de 12—15 μ, ceea ce constituie un progres faţă de 5—10 μ, cît s-a realizat pînă în prezent pentru depunerile semilucioase.

4. Duritatea aliajelor Fe—Cr—Ni obţinute pe cale galvanică este mai mare decît duritatea aceloraşi aliaje obţinute pe cale pirometalurgică.

Bibliografie

1. Binder, H. şi Fischer, H., Metalloberfläche **9**, 1963, p. 263, 10, 295 1963, p. 295.
2. Weil, H. Plating **58**, nr. 2, 1971, p. 135.
3. Kushner, J. B., Met. Finishing **56**, 1958, p. 4.
4. Dehlinger, U., Z. Metallkunde **50**, 1959, p. 126.
5. Indenbom, V. L., Soviet, Phys. Cristall. **9**, 1964, p. 57.
6. Kohlschütter, V., şi Vuillemier, A., Z. Elektrochemie **24**, 38, 1927, p. 290.
7. Gabe, D. R., şi West, J. M., Metal Finishing **40**, 1963, p. 197.
8. Edwards, J., şi Levett, J. M., Trans. Inst. Metal Finishing **44**, 1966, p. 27.
9. Kendrick, R. J., Watson S. A., Trans. Inst. Metal Finishing **40**, 1963, p. 147, **44**, 1966, p. 78.
10. Soderberg, K. G., şi Graham, A. K., Proc. Am. Electroplaters' Soc. **34**, 1947, p. 97.
11. Kaliuznaia P. F., Pimenova K. M., Gavrilova Z. P., J. Prikl. Him. 537, nr. 9, 1964, p. 2060.
12. Gowri, S. şi Shenoi, B. A., Metal Finishing **70**, nr. 6, 1972, p. 6.
13. Firoiu, C., şi Iulian, O., Rev. de Chimie **25**, nr. 4, 1974, p. 7.
14. Firoiu C., Rev. de Chimie **9**, 1957, p. 574.
15. Vu Quang Kinh, Corrosion, Traitements, Protection, Finition **20**, nr 4, 1972, p. 270.

ROMANIȚA DOBRE

Relații între structura chimică a inhibitorilor volatili și puterea lor de protecție

DC. 620. 197. 3

The aim of the paper is to review the relations established between the structure of the different classes of substances used as volatile inhibitors and their protective power. The action mechanism is presented, special emphasis being placed on the way in which the amine salts, the organic acids and their derivates as well as the compound which contain sulphur in molecules act as volatile inhibitors. Establishing a mechanism of action as a function of the structure of the substance is important from both the theoretical and the practical point of view.

Problema stabilirii unor relații între structura diferitelor clase de substanțe și puterea lor de protecție prezintă o importanță deosebită, în special, în vederea sintetizării unor produse cu eficiență inhibitoare ridicată.

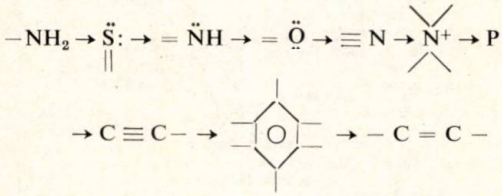
Dacă se ia în considerație structura chimică a inhibitorilor de coroziune, se pot obține șase grupe principale, în care poate fi clasificat orice inhibitor organic utilizat [1]. Astfel, clasele de substanțe utilizate curent ca inhibitori volatili sînt cele care conțin în moleculă:

– azot trivalent;
– oxigen;
– sulf bivalent;
– fosfor trivalent;
– centri de inhibiție sub forma unor grupe cu un puternic grad de nesaturare;
– combinații din elementele prezentate.

În măsura în care nu există nici o împiedicare sterică, se pot deduce proprietățile de inhibiție pornind chiar de la structura chimică. Astfel, vor manifesta proprietăți de inhibiție combinațiile organice care posedă în moleculă atomi cu:

– una sau mai multe perechi libere de electroni de valență sau/și;
– una sau mai multe perechi de electroni slab legați.

În lumina teoriei orbitalilor moleculari, este de așteptat să existe o acțiune de inhibiție atunci cînd în ansamblul molecular există un atom hibridizat care să posede cel puțin o pereche izolată de electroni sau care se găsește într-un sistem de legături cu electroni π. Se cunoaște o scară [2] care redă activitatea de inhibiție în ordinea descrescîndă a diferitelor structuri existente în compoziția inhibitorului, în funcție de natura atomului activ care asigură această eficiență. Această scară de inhibiție este următoarea:



Această clasificare este valabilă în peste 90% din cazuri, iar atunci cînd în moleculă apar mai mulți atomi activi se petrec fenomene inductive atrăgătoare sau respingătoare de electroni, cînd se înregistrează variații destul de puternice ale activității de protecție, altele decît cele redate în această scară.

1. Mecanisme de acțiune și adsorbție a inhibitorilor

În imediata apropiere a suprafeței metalului are loc inhibiția propriu-zisă, care în condiții normale se încheie în circa 2 s, fenomen care este reprezentat schematic în figura 1.

Toate reacțiile ulterioare de desprindere a ionilor metalici sînt reduse la zero, datorită procesului de acoperire care decurge rapid, iar în dreptul porilor reacția se desfășoară în continuare, dar cu o viteză încetinită.

Procesul de inhibiție poate fi considerat, de fapt, o corelație între apariția unei legături covalente și a unei legături electrovalente realizate între suprafața metalului și inhibitorul propriu-zis, uneori existînd chiar și tipuri de legături qvasiionogene, care intensifică procesul de protecție realizat.

Calitativ, fenomenul de coroziune care apare la nivelul metal picătură de apă se poate analiza datorită unei distribuții preferențiale a oxigenului în picătura de apă. La periferie, picătura de apă este bogată în oxigen, în centrul ei existînd o zonă mai săracă; astfel se realizează un fenomen de aerare diferențiată între zona bogată în oxigen, care are rol de catod, și partea centrală, cu rol de anod.

În urma acestui mecanism rezultă o trecere a curentului electric de la anod la catod și un transport de ioni în sens invers. Anionii rezultați în urma descompunerii prin electroliză a soluției formează, în general, o sare a metalului pe care acționează, combinație care ulterior, prin hidroliză, dă naștere hidroxidului metalic, corespunzător valenței inferioare a acestuia. La nivelul zonei bogate în oxigen acest

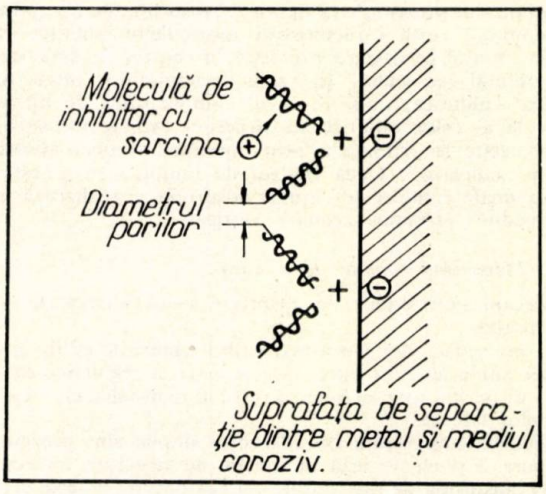


Fig. 1. Reprezentarea schematică a adsorbției inhibitorului.

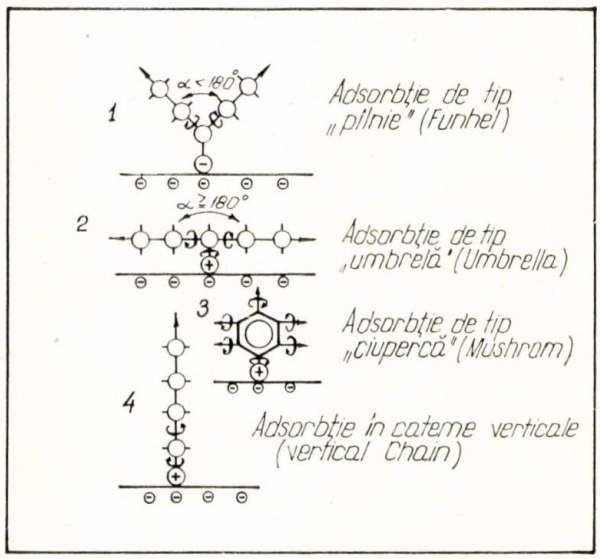


Fig. 2. Reprezentarea schematică a celor mai importante tipuri de adsorbție mobilă:
1 — adsorbție de tip „pîlnie"; *2* — adsorbție de tip „umbrelă"; *3* — adsorbție de tip „ciupercă"; *4* — adsorbție în catenă verticală.

hidroxid dă naștere hidroxidului în valență superioară corespunzător metalului respectiv.

Majoritatea inhibitorilor protejează suprafața metalului reacționînd cu aceasta după adsorbția lor pe metal, proces care nu se realizează imediat, ceea ce demonstrează practic faptul că este un fenomen de natură chimică, și nu fizică. Cercetările electrochimice efectuate asupra straturilor subțiri ale electroliților au arătat că în cazul prezenței în faza gazoasă a vaporilor compușilor volatili viteza reacțiilor electrochimice variază mult.

Tipurile de adsorbție a inhibitorilor pe suprafața metalului se pot clasifica în două categorii, în funcție de mecanismul de realizare a fenomenului:

1. Mecanisme mobile de adsorbție;
2. Mecanisme stabile de adsorbție.

1. *Mecanisme mobile de adsorbție*

Mecanismele mobile de adsorbție se caracterizează prin:
— prezența unui singur centru de inhibiție;
— existența unei legături simple între atomul activ care asigură protecția și restul moleculei;
— posibilitatea realizării unei rotații libere în restul hidrocarbonat al moleculei.

Tipurile cele mai importante de mecanisme mobile de adsorbție sînt prezentate în figura 2. Adsorbția de tip „pîlnie" și „umbrelă" este caracteristică moleculelor alifatice care conțin atomul ce asigură protecția în centrul de simetrie al ansamblului molecular. În cazul combinațiilor mixte aromatice — alifatice, ca și în cazul combinațiilor de tip aromatic și al celor alifatice cu structură ciclică, mecanismul de protecție se realizează prin intermediul unei adsorbții de tip „ciupercă". Dacă centrul de inhibiție se găsește la partea finală a moleculei, atunci adsorbția se realizează prin intermediul variantei „catenă verticală".

2. *Mecanisme stabile de adsorbție*

Mecanismele stabile de adsorbție se caracterizează prin următoarele:
— prezența a doi sau a mai multor centri de inhibiție sau a unei duble legături între atomul activ și restul moleculei;
— dispariția rotației libere a restului moleculei, cu excepția catenelor laterale.

Tipurile importante de adsorbție stabile sînt prezentate în figura 3 și ele variază în funcție de structura moleculei. Astfel, adsorbția de tip „fluture" și cea de tip „π" este caracteristică combinațiilor alifatice cu o singură dublă legătură, iar adsorbția de tip „pieptene" și „punte" este specifică pentru compușii alifatici cu doi sau mai mulți centri de inhibiție în moleculă. Dacă atomul activ se găsește într-o catenă alifatică, atunci adsorbția se realizează printr-un mecanism de tip „pană", iar dacă molecula este aromatică sau are o structură alifatică tipică se consideră că adsorbția la suprafața metalului se realizează prin una din cele patru modalități existente la adsorbția de tip „nor".

Mecanismele de adsorbție sînt diferențiate net în funcție de structura moleculei, ele avînd un rol preponderent în procesul de realizare a protecției și, deci, în activitatea de determinare a puterii de protecție.

2. Mecanismul de acțiune a inhibitorilor volatili de tip amine și săruri de amine

1. *Mecanismul de acțiune a aminelor utilizate drept inhibitori volatili*

Aminele au fost prima grupă de compuși utilizați ca inhibitori volatili, deoarce au posibilitatea să blocheze apa dintr-un spațiu prin reacția [3]:

$$R{-}NH_2 + H_2O \rightleftarrows R{-}\overset{+}{N}H_3OH^- \rightleftarrows R\overset{+}{N}H_3 + OH^-$$

Inhibitorii utilizați în atmosfere agresive nu se deosebesc principial ca structură de cei utilizați pentru faza lichidă [4], dar ceea ce asigură proprietatea de acțiune este volatilitatea acestor substanțe, care poate fi în general modificată prin transformarea aminelor în săruri.

Nathan [5] arată că prezența unei catene laterale în radicalul alchil al aminei determină descreșterea eficacității inhibitorului, aceasta în concordanță cu teoria potrivit căreia molecula de amină sau ionul $R\overset{+}{N}H_3$ este adsorbit pe suprafața metalică prin extremitatea polară, în timp ce ionul hidrocarbonat rămîne dirijat perpendicular pe metal. Eficacitatea inhibiției crește odată cu greutatea moleculară a compusului dintr-o serie omoloagă, iar în cazul aminelor izomere, în procesul de adsorbție intervin fenomene de împiedicare sterică, datorate diferiților radicali ai moleculei. În acest sens, trebuie amintit faptul că ortotoluidina manifestă o eficiență de inhibiție mai scăzută decît meta sau paratoluidină.

Fujii [6] a întreprins un studiu privind proprietățile de protecție ale octadecilaminei și ale dimetiloctilaminei și a constatat că radicalul hidrocarbonat rămîne în exterior, formînd un strat hidrofob, adsorbția realizîndu-se prin intermediul azotului aminic.

Alți autori presupun că efectul pasivant de bază este produs de gruparea OH^-, dar inhibiția reacției anodice în absența aminelor este cu mult mai slabă decît în prezența acestora, ceea ce conduce la ideea că prezența cationului organic determină o schimbare a densității de electroni de la azotul aminic, fapt remarcat și de către Rosenfeld [7]. Alți cercetători

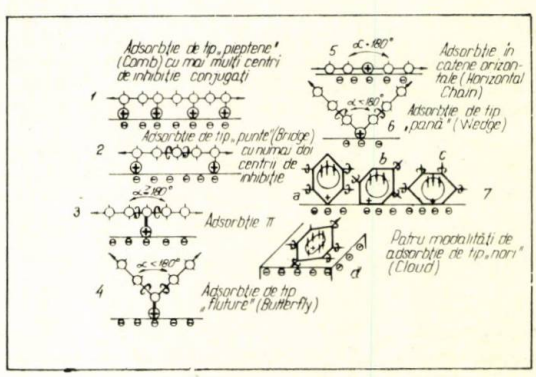


Fig. 3. Reprezentarea schematică a tipurilor stabile de adsorbție:
1 — adsorbție de tip „pieptene" cu mai mulți centri de inhibiție conjugați; *2* — adsorbție de tip „punte" cu numai 2 centri de inhibiție; *3* — adsorbție „π"; *4* — adsorbție de tip „fluture"; *5* — adsorbție în catene orizontale; *6* — adsorbție de tip „pană"; *7 a-d* — adsorbție de tip „nori" prezentată sub forma a 4 modalități posibile.

[7—13] [8—11] arată că, în principiu, inhibitorii volatili de tip aminic, în prezența umidității atmosferice, hidrolizează conform ecuațiilor:

$$(C_6H_{11})_2NH + H_2O \rightleftarrows (C_6H_{11})_2\overset{+}{N}H_2OH^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows (C_6H_{11})_2\overset{+}{N}H_2 + OH^-$$

$$C_6H_{12}NH + H_2O \rightleftarrows C_6H_{12}\overset{+}{N}H_2OH^- \rightleftarrows C_6H_{12}\overset{+}{N}H_2 + OH^-$$

$$C_6H_{11}NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_6H_{11}\overset{+}{N}H_3OH^- \rightleftarrows C_6H_{11}\overset{+}{N}H_3 + OH^-$$

$$C_4H_8ONH + H_2O \rightleftarrows C_4H_8O\overset{+}{N}H_2OH^- \rightleftarrows C_4H_8O\overset{+}{N}H_2 + OH^-$$

În cazul în care inhibitorul hidrolizează înainte de a ajunge pe suprafața metalului, el saturează spațiul și asigură protecția, deoarece conține în molecula sa o structură identică cu cea a amoniacului, el însuși un bun inhibitor volatil. Bazat pe această idee, G o l i a n i t s k y [14] încearcă să explice acțiunea de inhibiție a unor amestecuri care pun în libertate prin procesul de hidroliză amoniac. În urma reacției de hidroliză, se observă că apar cationi organici cu sarcini pozitive, care se adsorb pe suprafața metalului încărcată negativ. Ionii hidroxil rezultați oxidează suprafața metalului și formează cu aceasta compuși insolubili, care schimbă proprietățile electrochimice de suprafață.

A n t r o p o v [15] arată că efectul cationilor formați în procesul de hidroliză poate fi interpretat în două moduri, și anume:

— prin intermediul valențelor libere de la suprafața metalului cationii pot forma un complex cationic chemiosorbit, care reduce aria de acces a oxigenului, și astfel se atinge valoarea potențialului la care formarea oxidului este întreruptă;

— adsorbția cationilor organici poate împiedica în faza următoare adsorbția atomilor din mediul agresiv.

R o s e n f e l d [13], efectuînd un studiu pe diferite tipuri de amine, arată că aminele aromatice nu posedă proprietăți de inhibiție, deoarece acestea în majoritate sînt determinate de posibilitatea formării unui radical complex pozitiv la atomul de azot.

În cadrul Centrului de coroziune de la Ferrara [16] s-a executat un studiu din care se remarcă că toți compușii ciclici alifatici manifestă proprietăți de inhibiție, și acestea cresc odată cu apariția în structura compușilor a substituenților cu efect + I, respectiv obținuți prin substituirea hidrogenului de la atomul de azot cu nuclee cicloalifatice sau cu catene alifatice. Puterea de inhibiție a aminoderivaților aromatici este cu mult mai slabă și presupune o participare a perechii de electroni de la atomul de azot la mezomeria nucleului aromatic. Acest efect de conjugare este responsabil de diminuarea forței bazice a aminelor aromatice, care este cu atît mai scăzută, cu cît aria de desfășurare a procesului de mezomerie este mai crescută, astfel explicîndu-se descreșterea eficienței de inhibiție a difenilaminei, în raport cu cea a anilinei [17].

În cazul în care hidrogenul aminic se substituie cu grupe metil, puterea bazică crește, dar se constată o mărire substanțială a puterii de protecție, cu condiția ca substituenții să nu manifeste efecte de împiedicare sterică a adsorbției substanței pe suprafața metalului. Un exemplu de acest gen îl constituie compararea puterilor de inhibiție ale anilinei și ale dietilanilinei, cînd se constată că practic anilina are o eficiență de inhibiție mai ridicată decît etilanilina, aceasta datorită volumului mare al grupelor etil, care determină o împiedicare sterică în procesul de adsorbție.

În cazul în care substituția cu radicali alifatici se execută la nucleul aromatic, variația puterii protectoare depinde de poziția în care se introduce substituentul. Astfel, introducerea grupei metil în poziția meta în raport cu grupa aminică nesubstituită determină o scădere a puterii de inhibiție, în timp ce introducerea aceleiași grupe în poziția para are un efect contrar [18].

R o s e n f e l d [12] arată că majoritatea inhibitorilor de tip aminic deplasează potențialul în sens pozitiv, ceea ce indică o micșorare a vitezei reacției anodice. În general, în urma reacției de hidroliză aminele se prezintă sub forma unui cation, care nu este nici hidrofob și nici chemiosorbit pe suprafața metalului, identic cu amina liberă. Procesul de coroziune se desfășoară în trepte, iar amina sub formă liberă nu este capabilă să blocheze treapta catodică, ci numai parțial treapta anodică.

Comportarea pasivă a unei suprafețe depinde în mare măsură pe de o parte de omogenitatea geometrică și energetică a acesteia, precum și de stările energetice ale atomilor și electronilor de suprafață a părții metalice, iar pe de altă parte, de existența anionilor din mediul agresiv.

Este foarte posibil ca aminele cu o masă moleculară ridicată să formeze pe metal pelicule, respectiv să acționeze prin mecanisme de inhibiție de tip „filmogen", care întîrzie procesul coroziunii atît în zonele catodice, cît și în cele anodice.

Inhibitorii de tip amine sînt utilizați în majoritatea cazurilor pentru realizarea protecției metalelor feroase. Autori sovietici [7] execută o serie de determinări referitoare la gradul de inhibiție pe care îl realizează aminele în prezența metalelor neferoase, rezultatele experimentale obținute găsindu-se în tabela 1.

Cuprul este metalul cu cea mai ridicată rezistență față de atacul atmosferelor umede, deoarece în contact cu acestea formează o pătură de oxid la suprafață, care este deosebit de aderentă și impermeabilă. Dacă în mediul agresiv apar agenți cu caracter acid (SO_2, CO_2), atunci pelicula formată este deteriorată. În general, prezența agenților oxidanți mărește acțiunea de distrugere a cuprului, deoarece pe aceștia îi reduce metalul trecînd în valență superioară, și sub această formă pot fi îndepărtați cu ușurință de pe suprafața metalului. În general, substanțele cu care ionii cuproși pot forma complecși nu pot frîna coroziunea cuprului. Amoniacul și derivații lui (amine, săruri de amoniu etc.) fac parte din categoria agenților acceleratori ai coroziunii cuprului.

Nichelul prezintă stabilitate la coroziune, datorită faptului că se formează pe suprafața sa o pătură protectoare de oxizi, care în general, în prezența unor substanțe agresive, dă naștere unei pelicule rezistente la coroziune.

Aluminiul în prezența mediilor agresive manifestă o rezistență deosebită, prin formarea la suprafață a unui strat subțire și aderent de oxid. Inhibiția coroziunii aluminiului prin formarea păturii de oxid de tipul $Al_2O_3 \cdot H_2O$ este un exemplu clasic de proces anodic de protecție. Prezența oxi-

Tabela 1

Inhibitorul	Cu			Al			Zn			Ni			Alama		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Ciclohexilamina	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Benzilamina	—	±	+	—	—	—	—	±	—	+	+	+	—	+	+
Monoetanolamina	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	+	—	—
Piridină	—	—	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Morfolină	—	—	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	+	+	—
Octadecilamină	+	+	+	±	+	+	—	—	—	+	+	+	+	+	+
Tribenzilamină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Furfurolamină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	+	+	+

Notă: + — protecție completă; — — nu protejează; ± protecție incompletă; *a* — condiții de coroziune accelerată; *b* — condiții de coroziune în lungă durată; *c* — încercări cu hîrtie impregnată cu inhibitor.

genului sau a compuşilor oxidanţi favorizează formarea şi menţinerea filmului de oxid, dar prezenţa unor agenţi reducători sau a unor substanţe cu *p*H mai mare de 8,5 contribuie la solvirea filmului de oxid, ceea ce face ca aminele care manifestă un *p*H alcalin să nu poată asigura protecţia aluminiului.

Se poate spune că atacul unui mediu agresiv asupra unui metal, indiferent de natura lui, se datoreşte formării unei sări care, dacă este uşor solubilă, respectiv higroscopică, determină o accelerare a coroziunii. În cazul în care se formează săruri bazice secundare, gradul de inhibiţie este scăzut, deoarece acestea acţionează ca stimulatoare ale coroziunii, spre deosebire de sărurile bazice primare, care acţionează ca inhibitori.

M i n d o w i c z [25] arată că în cazul inhibitorilor echilibrul dintre faza solidă şi cea gazoasă se stabileşte în urma disocierii termice sau a descompunerii hidrolitice. Curbele potenţial-timp arată în primă fază o porţiune ascendentă, deoarece are loc adsorbţia componentei bazice, şi numai după aceea a celorlalte componente.

În concluzie în ceea ce priveşte efectul de inhibiţie al aminelor trebuie să se aibă în vedere două aspecte:

— fenomenul de adsorbţie a moleculelor inhibitorului la suprafaţa metalului şi posibilitatea diferitelor clase de amine de a forma atît legături de tip chemiosorbtiv, cît şi de tip fizic [19];

— fenomenul de hidroliză şi disociere a substanţelor cu formarea de cationi $\overset{+}{R}NH_3$ şi anioni OH^-, care acţionează asupra reacţiilor parţiale electrochimice.

Din materialul prezentat se poate remarca faptul că inhibitorii volatili sînt adsorbiţi pe suprafaţa metalică sub formă de molecule sau de ioni formaţi în urma hidrolizei datorate unei pelicule apoase de electroliţi. Aceste substanţe micşorează fie viteza reacţiei anodice fie a celei catodice, iar uneori a ambelor reacţii electrochimice care determină procesul de coroziune. Mecanismul protecţiei prin inhibitori este relativ complicat şi depinde în cea mai mare măsură de influenţa pe care acesta o are asupra cineticii reacţiilor electrochimice ce determină procesul de coroziune, deoarece fenomenul distrugerii atmosferice este prin excelenţă un proces electrochimic.

2. *Mecanismul de acţiune a sărurilor de amine utilizate ca inhibitori volatili*

Transformarea aminelor în săruri de amine şi utilizarea lor sub această formă se practică în vederea modificării volatilităţii acestora, întrucît tensiunea de vapori este o caracteristică de bază a substanţelor utilizate ca inhibitori volatili. De obicei, se practică obţinerea inhibitorilor volatili în urma reacţiei dintre o bază aminică şi diferiţi acizi organici şi anorganici. Dintre anionii cei mai des utilizaţi pentru obţinerea inhibitorilor volatili se pot enumera [4, 7, 20]: NO_2^-, CrO_4^{-2}, PO_4^{-3}, $C_6H_5COO^-$, CO_3^{-2}, ClO_4^-, $C_6H_5CH_2COO^-$, $C_6H_4BrCOO^-$, $C_6H_5-CH=CH-COO^- \cdot CH_3COO^-$, SO_4^{-2}, Cl^-.

O serie de cercetări conduse de B a c k e r [21] au dus la ideea că cei mai indicaţi inhibitori volatili sînt cei rezultaţi dintr-o bază slab volatilă şi un acid cu o volatilitate asemănătoare cu cea a bazei. De asemenea, W a c h t e r şi S t i l m a n n [22] arată că sărurile de amine cu cea mai bună eficienţă trebuie să conţină în partea cationică 20—25 atomi de carbon. Acţiunea sărurilor de amine ca inhibitori volatili se datoreşte în principal unor reacţii de hidroliză, care au fost descrise de B a c k e r [21] şi care sînt de următorul tip:

$$\overset{+}{R_2}NH_2NO_2^- + H_2O \rightleftarrows \overset{+}{R_2}NH_2OH^- + NHO_2 \rightleftarrows \overset{+}{R_2}NH_2 + HO^- + H^+ + NO_2^-$$

$$(\overset{+}{R_2}NH_2)\,(OCOR')^- + H_2O \rightleftarrows \overset{+}{R_2}NH_2OH^- + R'COOH \rightleftarrows \overset{+}{R_2}NH_2 + OH^- + R'COO^- + H^+$$

sau al celor descrise de R o s e n f e l d [7] de tipul:

$$(\overset{+}{C_6H_{11})_2}NH_2NO_2^- + H_2O \rightleftarrows (\overset{+}{C_6H_{11})_2}NH_2OH^- + HNO_2 \rightleftarrows (\overset{+}{C_6H_{11})_2}NH_2 + OH^- + H^+ + NO_2^-$$

$$C_6H_{11}NH-O-CO-H_3NC_6H_{11} + H_2O \rightleftarrows C_6H_{11}NHCOOH + C_6H_{11}\overset{+}{N}H_2OH^- \rightleftarrows 2C_6H_{11}\overset{+}{N}H_3CH^- + H_2CO_3 \rightleftarrows 2C_6H_{11}\overset{+}{N}H_3 + 2OH^- + 2H^+ + CO_3^{-2}$$

$$C_6H_{11}\overset{+}{N}H_3\ COOC_6H_5^- + H_2O \rightleftarrows C_6H_{11}\overset{+}{N}H_3OH^- + C_6H_5COOH \rightleftarrows C_6H_{11}\overset{+}{N}H_3 + OH^- + H^+ + C_6H_5COO^-$$

Spre deosebire de reacţiile de hidroliză a aminelor se observă că în cazul sărurilor de amine concentraţia ionilor hidroxili este cu mult mai mică, şi deci în procesul de protecţie intervine natura anionului rezultat prin reacţia de hidroliză. Din diferite studii întreprinse [23, 25] s-a putut stabili o scară crescătoare a puterii de inhibiţie manifestată de diverşii anioni, şi anume:

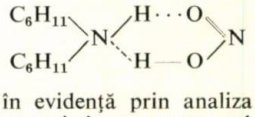
nitrit $\rangle$ carbonat $\rangle$ cinamat $\rangle$ cromat $\rangle$ benzoat $\rangle$ metadinitrobenzoat.

De asemenea, R o s e n f e l d [7, 24], folosind drept cationi derivaţi de la etilamină, ciclo- şi diciclohexilamină, piperidină şi hexametilenimină, iar drept anion benzoaţi şi nitrobenzoaţi, constată că puterea de protecţie descreşte în seria anionilor în sensul:

benzoat $\langle$ *o*-nitrobenzoat $\langle$ *p*-nitrobenzoat $\langle$ *m*-nitrobenzoat

Acţiunea grupelor nitro grefate la nucleul aromatic se datoreşte faptului că acestea pot reduce cu uşurinţă toate reacţiile care au loc la catod sau la anod, determinînd în special o scădere a vitezei reacţiei catodice manifestată în procesul coroziunii atmosferice. S-au realizat determinări în care se scoate în evidenţă modul diferit în care acţionează ionul azotit şi grupa nitro, şi s-a observat că ionul azotit are influenţă numai asupra reacţiei anodice de ionizare a metalului. După cum rezultă din cercetările efectuate, eficacitatea benzoaţilor se modifică prin introducerea în molecula de acid a unei grupe nitro în poziţia orto sau a două grupe nitro în poziţia meta, faţă de grupa carboxilică. Introducerea grupelor amino şi a grupei hidroxil în molecula acidului benzoic nu îmbunătăţeşte acţiunea protectoare a acestor săruri, iar grupele de tip halogen reduc chiar puterea de protecţie.

Autori sovietici au demonstrat modul în care acţionează nitriţii [26, 27]. M a l t s e v a ia în consideraţie prezenţa nitriţilor de guanidină, hexametilenamină, diciclohexilamină şi piperidină în compoziţia inhibitorilor volatili de coroziune studiaţi. În privinţa acţiunii nitritului de diciclohexilamină, se constată că acesta acţionează sub forma unei substanţe cu o structură complexă de tip:



care a fost pusă în evidenţă prin analiza roentgenografică la dizolvarea substanţei în prezenţa solvenţilor nepolari, dar şi în structurile determinate prin metodele radioactive, la vaporii existenţi în diferitele atmosfere. Particularităţile structurale ale acestei substanţe determină o acţiune inhibitoare caracteristică care se manifestă atît pentru procesele anodice, cît şi pentru cele catodice, în cazul coroziunii electrochimice ce apare în procesul de inhibiţie a degradării metalelor depozitate în atmosfere agresive.

W a c h t e r [28] arată că azotitul de diciclohexilamină manifestă proprietăţi de inhibiţie atît datorită prezenţei ionului azotit, cît şi a radicalului diciclohexilamoniu. Se precizează că datorită vaporilor de apă şi de bioxid de carbon din atmosferă are loc o schimbare a acestei substanţe în amină şi acid azotos liber, care formează pe suprafaţa epruvetei o peliculă monomoleculară de oxid, amina rezultată blocînd bioxidul de carbon atmosferic [29]. De asemenea se consideră că azotitul de diciclohexilamină îşi manifestă proprietăţile protectoare şi prin formarea unei pelicule hidrofobe la suprafaţa metalului [30]. Acidul azotos rezultat în urma hidrolizei se descompune conform reacţiei [31]:

$$2HNO_2 \rightarrow NO_2 + NO + H_2O$$

scindare care este în majoritate catalizată de gazele inerte prezente în atmosferă, în special de bioxid de carbon şi azot.

În cazul sărurilor de amine, cu cît volatilitatea părții acide este mai scăzută cu atît puterea de inhibiție descreşte. Evans [23] arată că dacă sărurile utilizate sînt uşor solubile, respectiv higroscopice, atunci procesul de coroziune nu este inhibat, în special în cazul cînd sărurile respective provin de la amine secundare, şi nu de la amine primare. În determinările executate [32] cu diferite săruri ale diciclohexilaminei, cum ar fi: acetați, cloraţi, sulfaţi şi cloruri, s-a stabilit o ordine crescătoare a eficienței de inhibiție în raport cu structura anionului:

$$CH_3COO^- < ClO_4^- < SO_4^{-2} < Cl^-$$

Mindowicz şi Pucealskaia [33], în urma efectuării unor cercetări cu sărurile anorganice ale diciclohexilaminei, constată că produsul principal care rezultă la descompunerea unui inhibitor în fază de vapori îl constituie amina pură, care se adsoarbe pe suprafaţa metalului. În urma acestei adsorbții se modifică alcalinitatea, şi numai după această variație a *p*H-ului are loc şi adsorbția restului acid din molecula sării. Într-o altă lucrare, aceiaşi autori [34] arată că în cazul utilizării diferitelor săruri organice şi anorganice de amine curbele potențial-timp se modifică, apărînd în prima fază o porțiune ascendentă, care arată adsorbția componentei bazice, şi apoi se realizează adsorbția restului acid.

Levin [35] studiază modul în care influențează lungimea catenei acizilor asupra eficienței inhibitoare în cazul sărurilor de ciclohexilamină ce au în structura lor resturi de acizi alifatici. Datele experimentale obținute stabilesc că eficiența de inhibiție creşte atunci cînd numărul atomilor de carbon din molecula acidului depăşeşte cifra 9, aşa cum rezultă şi din figura 4, deoarece, probabil, în aceste condiții, gradul de hidrofobizare a suprafeței este cu mult mai ridicat.

Schwabe [36] arată că adsorbția azotitului de diciclohexilamină este mai puternică la fierul metalic, decît la cel acoperit cu un strat de oxid, şi aseamănă procesul de adsorbție şi de formare a stratului hidrofobizant cu fenomenul de colmatare a porilor unui catalizator.

Fiaud [37] încearcă să întrevadă un mod de acțiune a carbonatului de ciclohexilamină, observînd că numai produsele sale de disociere acționează ca substanțe cu acțiune de inhibiție. Disocierea nu este decît parțială şi este diferită după cum se realizează în fază de vapori sau în fază lichidă. Disocierea în fază lichidă este descrisă prin relația:

$$C_6H_{11}-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-\overset{+}{H_3N}-C_6H_{11} + H_2O \rightleftarrows C_6H_{11}NH_2 + CO_2 + C_6H_{11}\overset{+}{N}H_3OH^-$$

iar în fază de vapori prin ecuația:

$$C_6H_{11}-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-\overset{+}{H_3N}-C_6H_{11} \rightleftarrows 2C_6H_{11}NH_2 + CO_2.$$

Prezența ciclohexilaminei la disocierea în fază lichidă s-a pus în evidență prin spectroscopie în infraroşu, iar în cazul disocierii în fază de vapori s-a executat o cromatogramă, care a indicat prezența ciclohexilaminei şi a bioxidului de carbon pe lîngă alte maxime apărute, a căror corespondență nu a putut fi pusă în evidență.

Sărurile de amine determină o frînare a reacției de ionizare a metalelor, observîndu-se o oarecare accelerare a reacției catodice de reducere a oxigenului. Frînarea reacției anodice nu se poate explica numai prin acțiunea de pasivare a ionilor obținuți, datorită disocierii sau hidrolizei compuşilor folosiți.

Sărurile de amine se pot utiliza şi la protecția metalelor neferoase, cum ar fi: zinc, plumb, magneziu şi cadmiu. În acest sens, a fost folosit cu rezultate satisfăcătoare nitritul de diciclohexilamină, iar pentru realizarea protecției aluminiului, zincului, cuprului, alamei, aliajelor de magneziu şi a acoperirilor pe bază de crom s-a folosit carbonatul de ciclohexilamină.

Autori sovietici [7] au dat indicații privind calitatea protecției metalelor neferoase realizate de diferiți inhibitori volatili, date experimentale ce se găsesc înscrise în tabela 2. Se observă că majoritatea sărurilor de amine încercate nu asigură protecția metalelor neferoase, aceasta deoarece

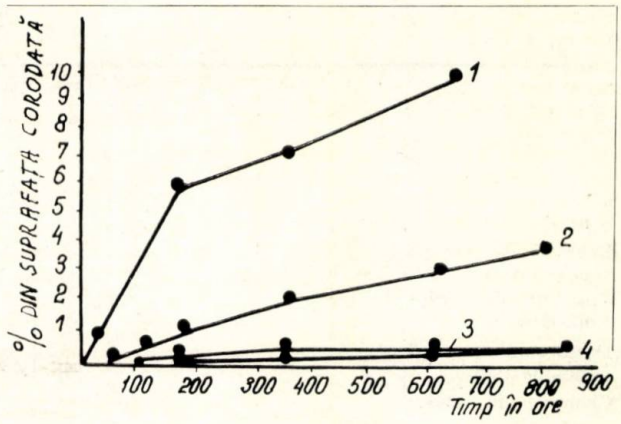


Fig. 4. Influența lungimii catenei asupra acțiunii de prevenire a coroziunii la sărurile diciclohexilaminei obținute cu acizi alifatici:

1 — ulei pur; *2*, *3*, *4* — ulei în care s-au dizolvat săruri ale diciclohexilaminei obținute cu acizi alifatici ce au o lungime a catenei de 6, 9 şi 18 atomi de carbon.

sărurile de amoniu ale acestor metale sînt în majoritate solubile. Explicația dată faptului că de cele mai multe ori inhibitorii volatili clasici au rolul de acceleratori ai coroziunii metalelor neferoase a fost discutată în legătură cu puterea de inhibiție pe care o asigură aminele acestor tipuri de metale.

S-au făcut încercări cu diverse metale neferoase, utilizînd cromatul de ciclohexilamină impregnat în hîrtie, datele obținute fiind înscrise în tabela 3.

Aceiaşi autori [35] dau indicații cu privire la producția pe care o asigură cromatul de diciclohexilamină solvit în două fracțiuni de acizi graşi, atunci cînd se utilizează la ungerea pieselor ce conțin în structură atît metale feroase, cît şi neferoase. Ei studiază influența cromatului de ciclohexilamină asupra schimbătorilor de potențial-timp în cazul utilizării unor probe din nichel, zinc şi alte metale şi aliaje neferoase. Datele experimentale obținute se găsesc înscrise în figura 5, din care se observă că potențialul oțelului, nichelului şi zincului este deplasat către valori pozitive, în special pentru primele două metale. De asemenea, se poate observa că potențialul de electrod pentru alamă este deplasat către valori negative, fapt care arată că acțiunea agresivă a aminei față de alamă este mai ridicată decît acțiunea pasivatoare a ionului cromat într-un solvent în care îndepărtarea oxigenului de pe metal este suficient de dificilă. Presupunerea se poate confirma prin faptul că în urma barbotării aerului printr-o soluție sau a adăugării unei mici cantități de peroxid de oxigen, potențialul alamei este deplasat la 150—160 mV, adică către valori mai mari, decît în soluția de cromat de ciclohexilamină. Comparativ, prin introducerea unei cantități oarecare de peroxid de hidrogen în apă, potențialul cuprului se deplasează numai cu 40—50 mV, ceea ce se poate explica prin apariția unei acțiuni comune pasivatoare a oxigenului şi a ionului cromat, care poate suprima acțiunea agresivă a aminei.

De asemenea, se studiază interacțiunea unor inhibitori volatili cu diferite suprafețe metalice neferoase, datele experimentale fiind înscrise în tabela 4. Se observă o creştere treptată a unghiului de umezire, care confirmă ideea de hidrofobizare a metalului în prezența inhibitorilor volatili. Mărirea unghiului marginal de umezire în timp indică o îndesare şi o coordonare treptată a peliculei de adsorbție, care este provocată nu atît de mărimea gradului de acoperire a suprafeței metalului cu inhibitorul adsorbit fizic, cît de formarea treptată a stratului de chemiosorbție.

Coroziunea cuprului, zincului şi argintului în aer la o umiditate relativă de 100%, în prezența ortonitrofenolatului de ciclohexilamină, a fost studiată prin metoda elipsometrică, constatîndu-se unele elemente referitoare la mecanismul de protecție, idei care se pot sintetiza în felul următor:

— creşterea filmului de inhibitor adsorbit încetează după o perioadă relativ scurtă de acțiune a inhibitorului, iar masa filmului adsorbit rămîne constantă în cazul utilizării unor probe de argint;

— utilizarea unor probe metalice de cupru indică faptul că filmul adsorbit continuă să crească cu o viteză oarecare în tot timpul de acțiune a inhibitorului şi chiar după desorbția

Tabela 2

Inhibitorul	Cu			Al			Zn			Ni			Alama		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Carbonat de ciclohexilamină	—	—	—	+	±	+	—	—	—	+	+	+	—	—	+
Benzoat de ciclohexilamină	+	+	+	+	+	+	±	—	—	+	+	+	—	—	—
Cinamat de ciclohexilamină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dihidrocinamat de ciclohexilamină	±	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cromat de ciclohexilamină	+	+	+	+	+	+	±	—	—	+	+	+	—	—	—
Carbonat de benzilamină	+	±	—	+	+	+	—	—	+	+	+	+	+	+	+
Benzonat de benzilamină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cinamat de benzilamină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dihidrocinamat de benzilamină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Carbonat de monoetanolamină	—	—	—	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Benzoat de monoetanolamină	+	+	—	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	+	—
Cinamat de monoetanolamină	+	+	±	+	+	+	—	±	—	—	+	+	—	—	—
Carbonat de guanidină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Cinamat de guanidină	+	+	+	—	—	—	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Oxalat de guanidină	±	±	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Cromat de guanidină	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Carbonat de diciclohexilamină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	+	+	+
Azotit de diciclohexilamină	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Benzoat de diciclohexilamină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Cinamat de diciclohexilamină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	+	+	+
Benzoat de hexametilenimină	+	+	+	+	+	+	±	—	—	+	+	+	—	—	—
Cinamat de hexametilenimină	+	+	+	+	+	+	±	—	—	—	—	—	—	—	—
Paranitrobenzoat de hexametilenimină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Antranilat de hexametilenimină	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Carbonat de piperidină	+	+	+	+	+	+	±	—	—	+	+	+	+	+	+
Azotit de piperidină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Benzoat de piperidină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Cinamat de piperidină	+	+	+	+	+	+	±	—	—	—	—	—	—	—	—
Carbonat de morfolină	+	+	+	+	+	+	±	+	—	—	—	—	—	—	—
Benzoat de morfolină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	+	+	+
Cinamat de morfolină	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+
Dihidrocinamat de morfolină	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—

Notă: + — protecție completă; — — nu protejează; ± — protecție incompletă; *a* — condiții de coroziune accelerată; *b* — încercări de lungă durată; *c* — încercări cu hîrtie impregnată cu inhibitor

Tabela 3

Metalele sau combinațiile lor	Gradul de coroziune după				
	128 cic.	248 cic.	368 cic.	488 cic.	616 cic.
Oțel carbon	0	0	0	0	0
Aluminiu	0	0	0	0	0
Nichel	0	0	0	0	0
Zinc	0	0	1	0	0
Magneziu	0	0	0	3	2
Plumb cu bronz	0	1	1	1	1
Oțel în contact cu plumb și bronz	0	0	0	0	0
Bronz, Al + Mn	1	1	1	1	1
Babit în contact cu bronz	1	1	2	1	3

Notă : 0 — reprezintă schimbare de luciu; 1 — ușoară colorare ce dispare după frecare sau spălare; 2 — colorare ce trebuie să fie spălată sau o ușoară colorare de interferență; 3 — colorare sau demetalizare cu produse distinse de coroziune

acestuia rămîne pe suprafața metalică un film de inhibitor de masă considerabilă;

— procesul de coroziune a corpului la o umiditate relativă de 100% este foarte rapid la început, iar viteza de reacție scade cu timpul, și după circa 20 de ore masa de film adsorbită rămîne constantă.

Tabela 4

Metal	Ortonitrobenzoat hexametilenimină	Cromat de diciclohexilamină
Cupru	192	138
Aluminiu	162	134
Zinc	—	160

Notă : Valorile pentru unghiul marginal sînt date după un interval de 7 zile de acțiune a inhibitorului în condițiile unui unghi marginal pentru metalul curat de 100%

În ceea ce privește legătura dintre proprietățile de inhibiție și structura chimică a aminelor și a sărurilor de amine se observă că, în special, compoziția radicalului de hidrocarbonat, caracterul și poziția grupelor funcționale influențează asupra mecanismului complex ce se stabilește în procesul de inhibiție în fază de vapori.

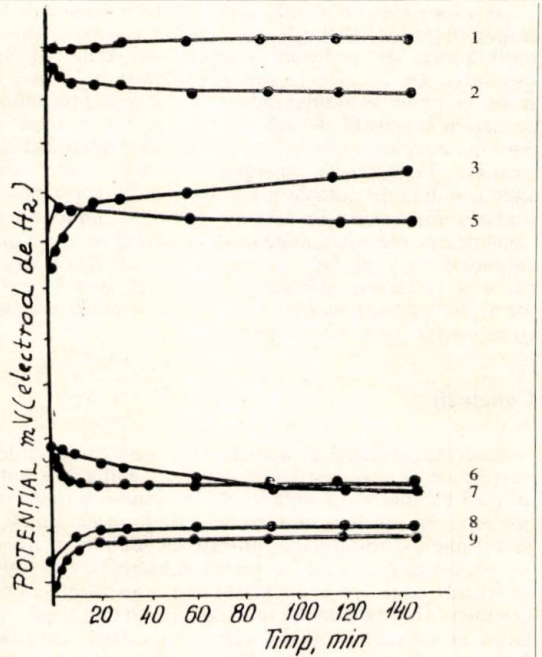


Fig. 5. Curba potențial-timp pentru probele metalice feroase și neferoase:

1 și *2* — pentru zinc; *3* și *4* — pentru oțel; *5* și *6* — pentru nichel; *7* și *8* — pentru alamă. Mediul agresiv: apă în cazul curbelor *1*, *3*, *5*, *8* în absența inhibitorului; apă în prezența cromatului de ciclohexilamină — curbele *2*, *4*, *6*, și *7*

3. Mecanismul de acțiune a acizilor organici și derivaților lor utilizați ca inhibitori volatili

M a n t o v a n i [38] arată că acizii cu masă moleculară medie pot fi utilizați ca inhibitori volatili, spre deosebire de cei cu masă moleculară scăzută, care sînt acceleratori ai coroziunii, iar cei cu masă moleculară ridicată care nu au o tensiune de vapori corespunzătoare.

Acidul salicilic și acidul benzoic sînt cel mai des utilizați ca inhibitori volatili, făcînd parte din categoria substanțelor cu mecanism de acțiune filmogen, dar care au o acțiune de protecție mai scăzută decît aminele corespunzătoare ca număr de atomi de carbon.

Acizii organici, și în special esterii acestora, au fost testați în vederea stabilirii puterii de inhibiție pe care o pot asigura metalelor neferoase. Datele experimentale obținute de autori sovietici sînt prezentate în tabela 5 de unde se observă că alama, cuprul și zincul sînt materiale neferoase care se pot proteja greu cu esteri sau acizi organici.

În general, vaporii acizilor organici pot produce o protecție substanțială, dar nu completă. Acizii dicarboxilici sînt ineficienți la o masă moleculară mai scăzută decît acizii monocarboxilici, corespunzători ca număr de atomi de carbon.

Esterii micșorează viteza de coroziune, dar nu au o protecție satisfăcătoare [13]. Acțiunea lor nu este influențată de lungimea catenei și, în general, aceștia se utilizează sub formă de amestecuri ce conțin în majoritate, pe lîngă acidul respectiv, și azotit de sodiu sau uree, cu scopul de a mări acțiunea de protecție. Acțiunea acizilor și a esterilor ca inhibitori volatili de coroziune se datorește existenței legăturilor duble din structură și, în special, participării electronilor π la procesul de chemiosorbție de pe suprafața metalului sau la fenomenele de rezonanță electronică ce se realizează între electronii *p* și π ai grupării carboxilice, cu participarea în dese rînduri și a electronilor liberi ce există la suprafața metalului.

4. Mecanismul de acțiune a inhibitorilor volatili de coroziune ce conțin sulf în moleculă

A g a r w a l a și T r i p a t h i [39] studiază acțiunea de inhibiție a unor derivați de sulf cu structuri plecînd de la tiouree, chinolină și tiuram. Se alcătuiește o serie a activității de inhibiție a acestor compuși se postulează un mecanism de acțiune [40—43] bazat pe ideea chemosorbției atomilor de sulf pe suprafața metalului. În urma acestui proces adsorbtiv se formează dipoli cu partea terminală a moleculei orientată către exterior. În acest fel, suprafața se încarcă negativ și se accelerează adsorbția cationilor organici, scăzînd concentrația de suprafață a protonilor.

Tabela 5

Inhibitorul	Cu			Al			Zn			Ni			Alama		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Esterul izopropilic al acidului benzoic	+	+	+	—	—	—	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Esterul izobutilic al acidului benzoic	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Esterul dimetilic al acidului ftalic	±	±	±	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Esterul dimetilic al acidului tereftalic	—	—	—	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Acidul salicilic	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	±	—	—
Acid ciclohexan carbonic	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	—	—	—
Acid para-amidobenzoic	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—

Notă: + — protecție completă; — — nu protejează; ± protecție incompletă; *a* — coroziune accelerată; *b* — încercări de lungă durată; *c* — încercări cu hîrtie impregnată cu inhibitor.

Horner și Iofa [40, 44, 45] arată că derivații de tiouree acționează ca inhibitori volatili în urma unei posibile reacții de reducere, descrisă prin ecuațiile:

$$RNH-CS-NHR + H^+ \rightleftarrows RNH-\underset{\underset{SH}{|}}{C}-NH-R$$

$$R-NH-CS-NHR + 6e + 8H^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2S + R-\overset{+}{N}H_2-CH_2-R + \overset{+}{N}H_4$$

În ambele cazuri apar ioni de tipul SH^-, care se pot adsorbi pe suprafața metalului. Hackermann [47] arată că eficiența de inhibiție a compușilor cu sulf depinde în mică măsură de aria moleculară, dar este sensibil modificată de structura catenei hidrocarbonate. Astfel, diizopropiltioureea este mai puțin eficientă decît dietiltioureea și dibutiltioureea, datorită, în special, structurii ramificate a moleculei, care împiedică un contact strîns între moleculele adsorbite învecinate.

Carrasiti [16, 47] arată că în prezența feniltioureei acțiunea de inhibiție este cu mult mai ridicată decît pentru derivații de tiouree cu structură alifatică, aceasta datorită unei posibilități extinse de mezomerie în gruparea $C_6H_4=N-CS-N=C_6H_4$. De asemenea s-a observat că derivații de tiouree sînt mai eficienți decît chinolinele, probabil, datorită faptului că grupa $=N-CS-N=$ este mai puternic reținută decît grupa $=N-$ din chinolină.

Hoar [48] arată că efectul de inhibiție al compușilor cu sulf este direct proporțional cu masa moleculară a substanței și că, în principiu, aceste tipuri de substanțe acționează printr-un mecanism de blocare a electronilor neparticipanți ai sulfului de către valențele nesatisfăcute existente în structura metalului.

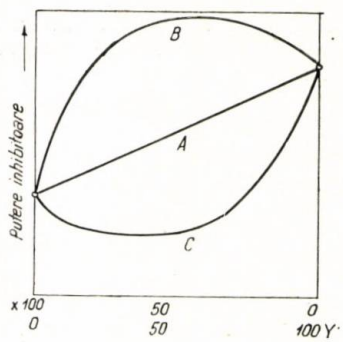


Fig. 6. Variația puterii inhibitoare în funcție de concentrația amestecului binar $X = Y$:
A — aditivitate; *B* — sinergism; *C* — antagonism.

5. Efecte sinergetice manifestate în procesul de inhibiție a coroziunii atmosferice

În urma amestecării a doi sau a mai multor inhibitori se constată că efectul total obținut este departe de a fi o simplă însumare a efectelor individuale anticorosive. Balezin [49] arată sub formă schematică modul în care evoluează efectul total de inhibiție în funcție de compoziția amestecului binar, fenomen prezentat în figura 6. Au fost studiate din punctul de vedere al sinergismului diferite amestecuri de inhibitori. Astfel, Mantovani [50] studiază amestecurile reprezentate din octadecilamină, benzoat de sodiu, cromați și nitriți de sodiu, observînd că în compozițiile binare preconizate substanțele organice își măresc substanțial efectul anticorosiv în prezența nitritului și a cromatului de sodiu.

Hackermann [51] arată că efecte sinergetice maxime se pot obține în sistemele care conțin cationi și anioni ce au posibilitatea de a forma legături covalente cu suprafața metalului. De asemenea, sinergismul este în strînsă legătură și cu volumul anionului adsorbit. Această presupunere este pe deplin verificată de alți autori [52, 53] în cazul utilizării unor amestecuri reprezentate de diciclohexilamină și sulfuri alcaline. Fenomenele sinergetice apărute între ciclohexilamină, iodură de potasiu și azotit de sodiu constituie obiectul studiilor întreprinse în Japonia [54, 55], unde s-a ajuns la concluzia că efectul sinergetic se datorește în parte adsorbției anionului pe suprafața metalului și stabilizării stratului de anion în prezența cationilor, în special atunci cînd ambele specii au tendința vădită de a forma legături covalente sau coordinative prin chemosorbție.

Concluzii

Lucrarea prezintă principalele idei care caută să definească relațiile ce se stabilesc între structura chimică a compușilor utilizați ca inhibitori volatili de coroziune și puterea lor de protecție. Se prezintă în acest sens toate mecanismele posibile de acțiune a substanțelor utilizate ca inhibitori, insistîndu-se în special asupra acelor clase de substanțe care sînt folosite pe scară largă pentru înlăturarea coroziunii atmosferice. Tematica abordată în lucrare este tratată sporadic în publicațiile de specialitate și din acest motiv există pînă la această dată diferite teorii contradictorii referitoare la mecanismul de acțiune, aceasta în special datorită faptului că protecția împotriva coroziunii atmosferice este un proces de mare complexitate, la care participă atît fenomene cu aspect electrochimic, cît și procese specifice adsorbției la suprafață, asemănătoare în mare parte cu cele petrecute în cazul catalizei eterogene.

Bibliografie

1. Akstinat, M. H. Werkst. Korros. (Weinheim), **21**, 1970, p. 526.
2. Schwabe, K. Farbe und Lack, **76**, 1970, p. 988.
3. Rosenfeld, I. L., Persiantseva V. P. şi Terenteev, P. B. „Second International Congress on Metallic Corrosion, New York City 1963" NACE, Houston 1966, p. 326.
4. Rosenfeld I. L. şi Persiantseva, V. P. Khim. Nauka i Prom., **3**, (1958), p. 500.
5. Nathan, N. Corrosion, **9**, 1953, p. 19.
6. Fujii, S. şi Aranaki, K. „Third International Congress on Metallic Corrosion 1966", Moscova, Goshimizdat 1968, p. 68.
7. Rosenfeld, I. L., Persiantseva V. P. şi Terentiev, P. B. „First International Congress on Metallic Corrosion London 1961", Butterworths, London, 1962, 651.
8. Foroulis, A. Z. Trib. CEBEDEAU, **21**, 1968, p. 541.
9. Lee Ke. G., Ilwhak kwa kangop Ui Chino, **2**, 1968, p. 88.
10. Nakagawa, S. şi Hashizume, G., Denki Kagaku Oyobi Kogyo Batnai Kagaku, **6**, 1969, p. 403.
11. Kobayashi, K. şi Fujii, S. Boshoku Gijutsu, **18**, 10, 1969, p. 10.
12. Rosenfeld, I. L. şi Persiantseva, V. P. Zhur. priklad. Khim., **34**, 1961, p. 2239.
13. Schwabe, K. „Symposium Europeen sur les Inhibiteurs de Corrosion Comptes Rendus", Universita degli Studdi di Ferrara, Ferrara, 1961, p. 199.
14. Golianitsky, O. I. „Volatile Inhibitor of Atmospheric Corrosion of Ferrous Metalls" Masghiz. Celiabinsk, 1958, p. 256.
15. Antropov, I. L. „Transactions of Conference on Electrochemistry", Masghiz, Moscva 1953, p. 380.
16. Trabanelli, G., Fiegna, A. şi Carassiti, V. Trib. CEBEDEAU, **20**, 1967, p. 460.
17. Desai, M., N., Desai Y. B. şi Gandh, M. M. Corros. Sci., **11**, 1971, p. 397.
18. Desai, M. N., Rama, S. S. şi Punjani, B. K. Ann. Univ. Ferrara, Sez **5**, **1971**, p. 159.
19. Desai, M. N., Thanki G. H. şi Gandhi, M. H. Austral. Corros. Eng., **13**, 1969, p. 19.
20. Mantovani, G. Metallurghia Italiana, **47**, 1955, p. 333.
21. Koher W. şi Braun, M. *Combustion*, **25**, 1954, p. 55.
22. Wachter, A., Stillman, N. şi Sky, T. Corrosion, **7**, 1951, p. 404.
23. Evans, U. R. „Korrosion Passivität und Oberflächenschutz von Metallen", Georg Thiem. Verlag Berlin, 1936, 263.
24. Persiantseva, V. P., Rosenfeld I. L. şi Gavrisch, M. N. Zashch. Metal., **7**, 1971, p. 392.
25. Mindowicz, E. „Third International Congress on Metallic Corrosion 1966", Goshimizdat, Moscva, 1968, p. 163.
26. Maltseva, V. P. Nauch. Tr. Kurisk. Politehn. Inst., **1**, 1968. p. 139,
27. Rosenfeld, I. L., Persiantseva, V. P., Polteva, M. N. şi Terentiev, P. B. Zhur. Priklad. Khim., **34**, 1961, p. 2056.
28. Wachter, A., Skey, T. şi Stillman, N. Corrosion, **7**, 1951, p. 284.
29. Newhaus, W. Draft. **2**, 1951, p. 187.
30. Sexton, S. E. Werkst. Korros. (Weinheim), **12**, 1961, p. 573.
31. Klemenc A. şi Hayek E. „Handbuch der Organischen Chemie" Bd. 4S, 8, Georg. Thiem. Verlag., Berlin, 1936, p. 894.
32. Schwabe K. şi Weissmantel, Ch. Z. phys. Chem. (Leipzig), **215**, 1960, p. 48.
33. Mindowicz, J. şi Pucealska, D. Corrosion Sci., **4**, 1964, p. 179.
34. Krüger, J. Corrosion, **22**, 1966, p. 88.
35. Levin, S. Z., Ghintzberg, S. A., Dinner I. S. şi Kucinsky V. N. „Symposium Europeen sur les Inhibiteurs de Corrosion-Comptes Rendus", Universita degli Studii di Ferrara, Ferrara, 1966, p. 765.
36. Schabe, K. Z. phys. Chem. (Leipzig), **226**, 1964, p. 1.
37. Fiaud, Ch. şi Talbot, J. Bull. Soc. chim. France, **1968**, p. 528.
38. Mantovani, G. Corrosion et Anticorrosion, **6**, 1958, p. 258.
39. Agarwala, A. S. şi Tripathi, K. C. Werkst. Koros. (Weinheim), **18**, 1967, p. 15.
40. Iofa, Z. A. Azerb. inst. nefti i chim., **1962**, p. 335.
41. Desai, M. N. Thanki, G. N. şi Gandhi, M. H. Method and Materials, **15**, 1968, p. 12.
42. Horner, L. Werkst. Korros., (Weinheim), **16**, 1965, p. 36.
43. le Boucher, I. „Symposium Europeen sur les Inhibiteurs de Corrosion — Comptes Rendus", Universita degli Studii di Ferrara, Ferrara, 1961, p. 176.
44. Fiegna, A. Trib. CEBEDEAU, **21**, 1968, p. 553.
45. Putilova, I. N. Balezin, S. A. şi Barannik, V. P. „Metallic Corrosion Inhibitors", Pergamon Press, London, 1960, p. 92.
46. Makrides, A. C. şi Hackerman, N. Ind. Eng. Chem., **47**, 1955. p. 1773,
47. Felloni, L. Metallurgia Italiana, **46**, 1953, p. 70.
48. Hoar, T. P. şi Holliday, R. D. J. Appl. Chem. **2**, 1950, p. 150.
49. Putilova, I. N., Balezin, S. A. şi Barannik, V. P. „Inghibitorii Korozii Metalov", Goshimizdat, Moscva, 1958, p. 83.
50. Cavallaro, L. şi Mantovani, G. Werkst. Korros. (Weinheim), **10**, 1959, p. 422.
51. Kacjerman, N. Snavely, E. S. jr. şi Payne, J. S. jr., J. Electrochem. Soc. **113**, 1966, p. 677.
52. Rauscher, A. Hackl, L. Horvath I. şi Marta, F. Acta Phys. Chem., **15**, 1969, p. 43.
53. Horvath, I., Rauscher, A. Hackl, L. şi Marta, F. „Corrosion Weeks — Manifestation Europeen, Federation Corrosion 1968", Akad. Kiado, Budapest, 1970, p. 619.
54. Nahagawa S. şi Nashizume, G. Denki kagaku Oyobi Kogyo Butnari Kagaku, **39**, 1971, p. 497.
55. Nakagawa, S. şi Hashizumec, G. Denki Kagaku, **39**, 1971, p. 965.

▲ ▲ ▲

brevete

MEDICAMENT ANTICANCEROS

BREVET NR. 55348

Invenţia se referă la realizarea unui medicament anticanceros cu selectivitate de acţiune pe tumorile maligne sensibile la hormoni estrogeni.

Conform invenţiei, principiul activ al medicamentului este N,N,N',N'-tetrakis-(2-cloretil)-dicarbamatul de stilbestrol, care se condiţionează în formă injectabilă prin dizolvare în proporţie de 0,5—1% într-un solvent corespunzător, de preferinţă alcool benzilic, după care se diluează cu un ulei farmaceutic pînă la volumul prescris.

În tratamentul cancerului de prostată, medicamentul se administrează prin injectare profund intramusculară.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— medicamentul este perfect tolerat, efectele secundare fiind mai puţin intense şi mai puţin frecvente decît în cazul tratamentului cu alte preparate estrogene;

— se obţine un efect antitumoral mai intens, mai rapid şi mai durabil decît în cazul tratamentului cu alte preparate estrogene;

— scade procentul de cazuri refractare la tratamentul hormonal de la 53,8 la 8,8%.

Autori:
dr. Herman Zimel
prof. univ. dr. Ştefan Milcu

Titular:
Întreprinderea de medicamente „Biofarm" — Bucureşti

Dosar nr. 67.831
Data înregistrării: 28.07.1971
Data publicării: 30.03.1973

Int. cl.: A 61 k 27/10
Cl.: 30 h, 2/31
C.Z.U.: 615.417.2

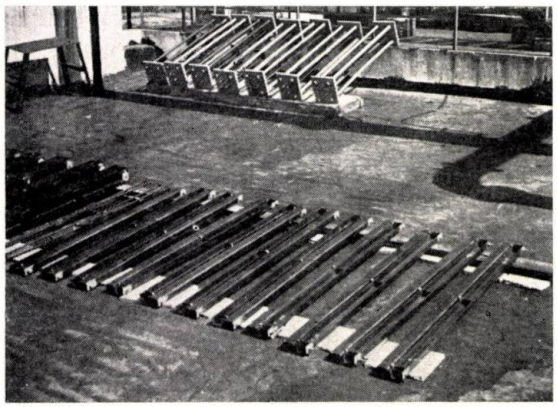
CONSTANTIN ȘERBESCU
YVONA RĂZEȘU
CECILIA TUFAN

Cercetări experimentale privind comportarea la coroziune sub efort mecanic a unor elemente metalice solicitate la încovoiere

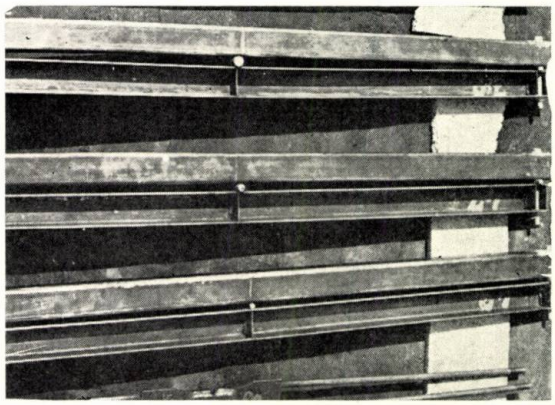
D.C.620.193

The experimental data resulted from corrosion tests under mechanical stress (both in laboratory conditions and industrial atmosphere) of some steel test sample (corrosively nonprotected) subjected to bending are presented in this paper. Those data indicate that cross section shape of steel members appreciably influence their behaviour to corrosion. The results of experimental investigation can be used in design of steel strucure exposed to degradation danger due to aggresive gas from industrial atmosphere, as well as in adoption of anti corrosive protection system.

Construcțiile metalice exploatate în atmosferă industrială impurificată cu gaze agresive (SO_2, NO_2, ș.a.), cu toate măsurile de protecție anticorosivă care se iau, sînt adesea afectate de coroziune ca urmare a unor distrugeri accidentale, locale a straturilor protectoare [2, 4, 5, 12, 15]. Degradarea prin coroziune a construcțiilor metalice atrage după sine reducerea capacității portante a elementelor structurale respective. Asigurarea în exploatare a rezistenței și stabilității construcțiilor metalice impune adoptarea unor

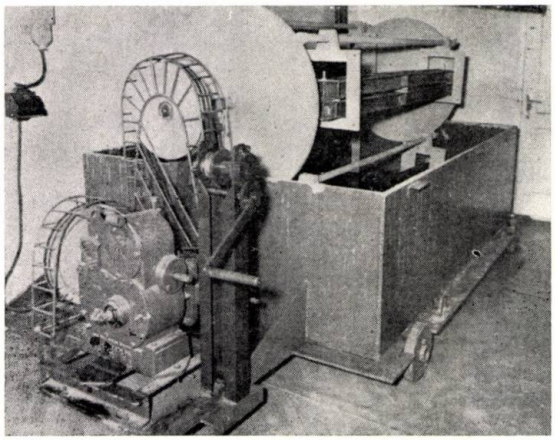


a

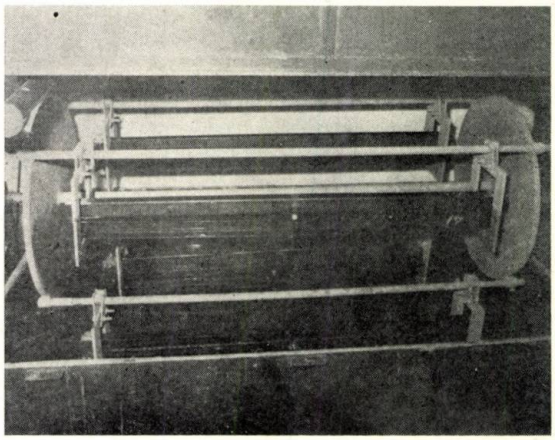


b

Foto 1. *a* și *b* Încercări efectuate în atmosferă industrială.

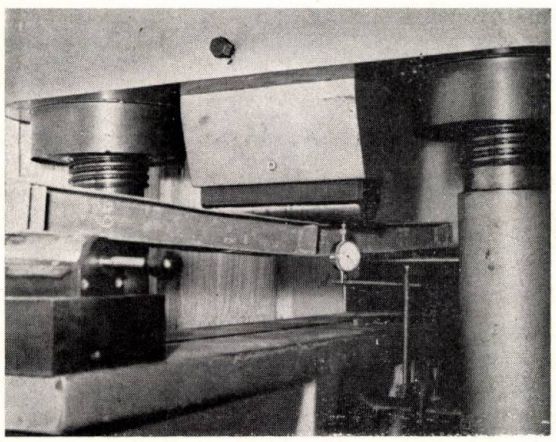


a

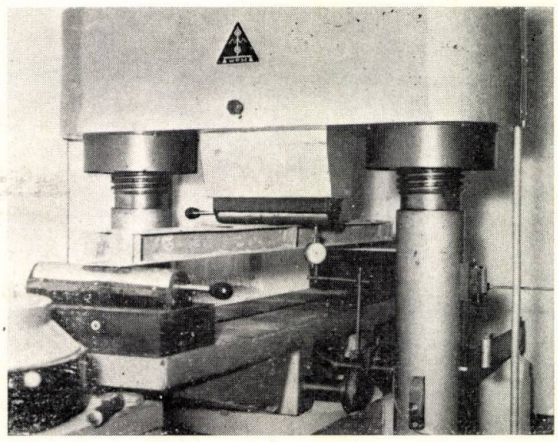


b

Foto 2. *a* și *b*. Încercări efectuate în laborator, folosind instalația cu imersie ciclică.



a.



b.

Foto 3. *a* și *b*. Încercări mecanice efectuate la presa universală.

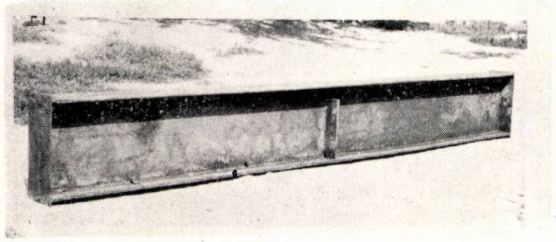


Foto 4.

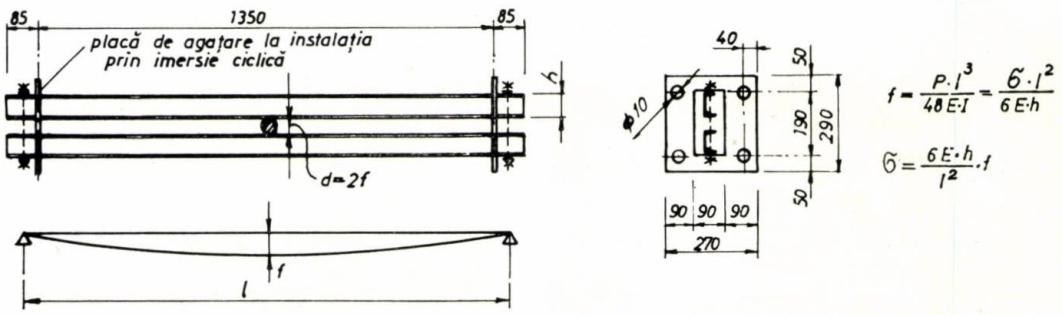
Foto 5.

măsuri eficace de prevenire și combatere a efectului coroziunii încă din faza de proiectare; în literatura de specialitate [3, 7, 9, 13, 14, 17], plecîndu-se de la recunoașterea pericolului de acțiune a mediului corosiv asupra construcțiilor metalice, se recomandă o serie de măsuri de supradimensionare la proiectare.

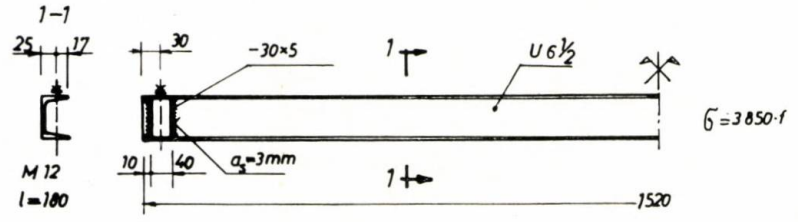
Încercări efectuate și rezultate obținute

Între anii 1972 și 1974, preocupările autorilor au fost axate pe stabilirea influenței modului de alcătuire a secțiunii transversale asupra comportării la coroziune a elementelor de construcții metalice. În acest sens s-au efectuat încercări la coroziune sub efort mecanic în atmosferă industrială la Combinatul de fibre sintetice-Săvinești (10 . . . 20 mg SO_2/m^3 aer, durata — 12 luni, (foto 1 a și b) și în condiții de laborator în cadrul Facultății de construcții.
S-a folosit instalația cu imersare ciclică (3% H_2SO_4, 8 ore/zi imersare ciclică, 16 ore/zi imersare statică, durata — 2 luni, (foto 2 a și b), pe epruvete metalice încovoiate (neprotejate anticorosiv) avînd secțiunea transversală dublu T sudată, U — profil laminat la cald și U — profil laminat la rece (fig. 1); de asemenea au mai fost efectuate încercări la coroziune în atmosferă industrială la Combinatul chimic-Turnu Măgurele (20 . . . 100 mg SO_2/m^3 aer, durata — 7 luni, foto 4) pe grinzi cu inimă plină și grinzi cu zăbrele, neprotejate anticorosiv și solicitate mecanic (foto 5). Conținutul mediu de gaze agresive (mg/m^3 aer) din atmosfera în care au fost expuse epruvetele la Combinatul de fibre sintetice Săvinești și Combinatul chimic-Turnu Măgurele s-a stabilit prin măsurători efectuate în laboratoarele de toxicologie din cadrul celor două unități industriale. În cazul încercărilor de laborator, epruvetele au fost tensionate în exteriorul instalației de coroziune, după care au fost suspendate în cuva de încercare prin imersare ciclică [11]; înainte de expunerea epruvetelor la acțiunea mediului corosiv, elementele sistemului de blocare (prelungitoare, plăci, bare comprimate ș.a.) au fost protejate prin acoperiri anticorosive, astfel încît să rămînă expuse agentului corosiv numai epruvetele propriu-zise. După expunerea la acțiunea mediului corosiv, epruvetele încercate în laborator au fost detensionate și apoi încercate la încovoiere la presa universală (foto 3 a și b), iar grinzile expuse în atmosferă industrială au fost încercate la încovoiere pe stand; încercările au urmărit stabilirea valorii capacității portante la curgere a epruvetelor expuse acțiunii mediului corosiv (P_o — daN), cît și a epruvetelor martor expuse în atmosferă obișnuită pe aceeași durată de timp (P_c — daN). Capacitatea portantă la curgere a epruvetei corespunde valorii forței concentrate aplicate la jumătatea deschiderii epruvetei încovoiate, în momentul atingerii palierului de curgere (creșterea săgeții sub forță constantă). Pe baza acestor determinări au fost stabiliți indicii de variație prin coroziune a capacității portante la curgere a epruvetelor, calculați cu relația: $i_P = (P_o - P_c)/P_o \cdot 100\%$ și prezentați în tabelele 1 și 2 (valori reprezentînd media aritmetică a rezultatelor a cel puțin două încercări pe epruvete identice) și tabela 3 (valori obținute pe un singur set de epruvete, fără dubluri).

a).

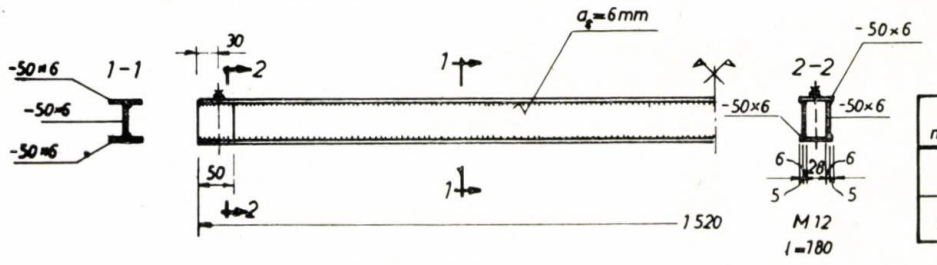


b).



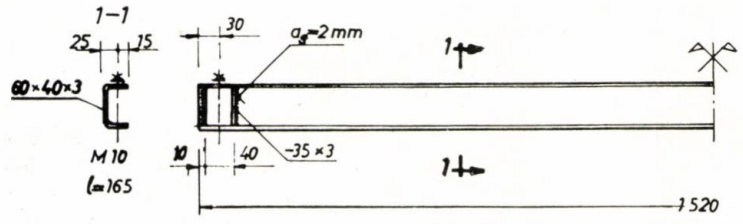
d mm	l mm	f cm	σ_o daN/cm²
0	—	0	0
7,8	52	0,39	1500
8,8	52	0,44	1700

c).



d mm	l mm	f cm	σ_o daN/cm²
0	—	0	0
8,2	60	0,41	1500

d).



d mm	l mm	f cm	σ_o daN/cm²
0	—	0	0
9,0	50	0,45	1600
10,2	50	0,51	1800

Fig. 1. Epruvete solicitate la încovoiere:

a — sistemul de presolicitare și agățare la instalația prin imersie ciclică, *b* — epruveta cu secțiunea *U* (laminat la cald), *c* — epruveta cu secțiunea dublu *T* sudată, *d* — epruveta cu secțiunea *U* (laminat la rece)

mativ aceeași, dovedește că prezența îmbinărilor sudate în cazul al doilea a influențat defavorabil comportarea la coroziune a barei;

— barele cu secțiune transversală din profile laminate la rece au capacitatea portantă puternic afectată de coroziune (i_P = 14,81% și respectiv 25%), ceea ce confirmă faptul că secțiunile la care raportul între arie și perimetru este redus sînt puternic degradate de mediul corosiv;

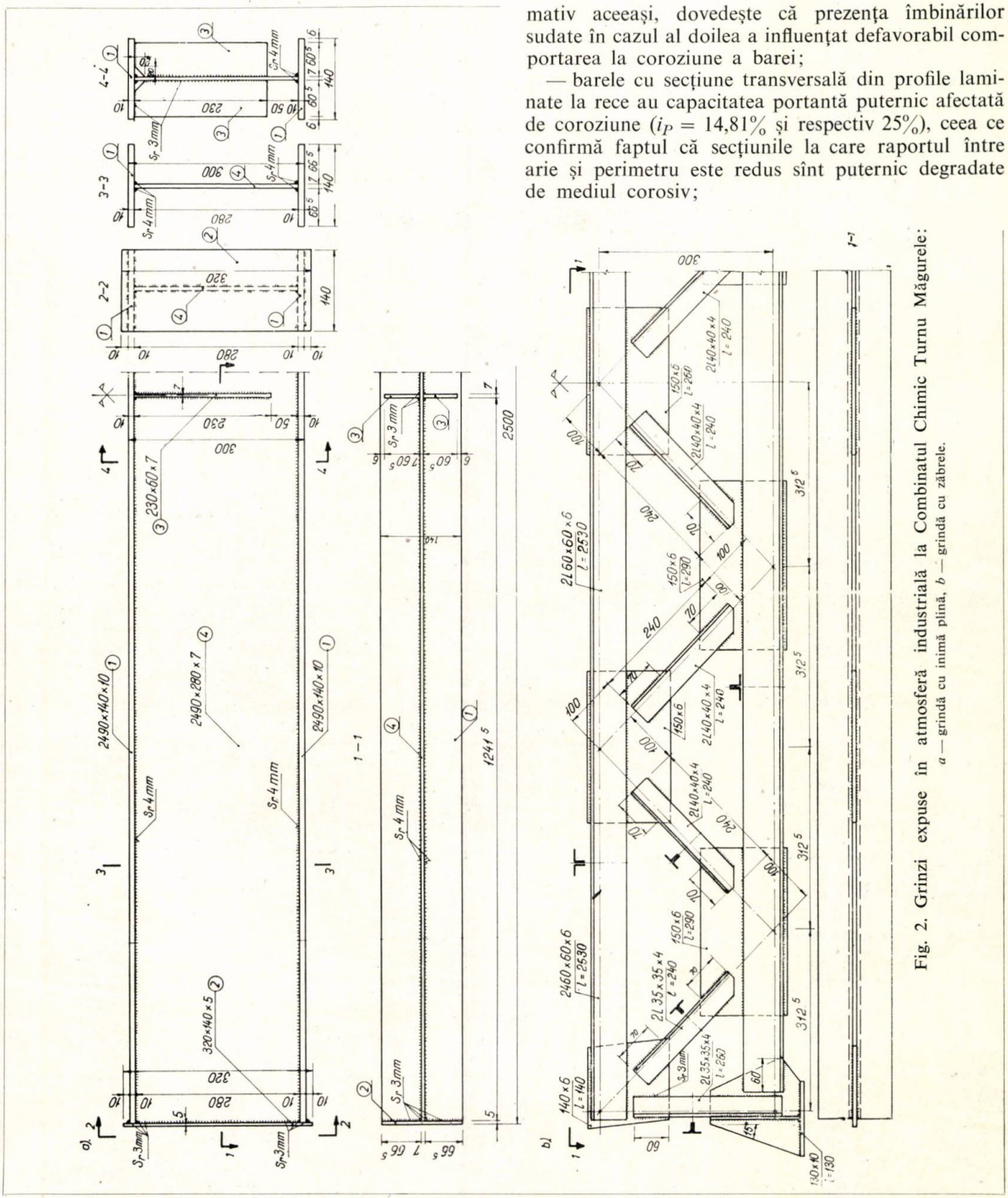


Fig. 2. Grinzi expuse în atmosferă industrială la Combinatul Chimic Turnu Măgurele: *a* — grindă cu inimă plină, *b* — grindă cu zăbrele.

Din analiza datelor experimentale obținute rezultă următoarele:

— barele cu secțiune transversală din profile laminate la cald (i_P = 6,02% la încercările efectuate în atmosferă industrială și 10,9% la încercările de laborator) au capacitatea portantă mai puțin afectată de coroziune în comparație cu barele cu secțiune compusă sudată (i_P = 7,42% și, respectiv, 14,84%); faptul că epruvetele au fost proiectate astfel încît capacitatea portantă inițială, în cele două cazuri, să fie aproxi-

— grinzile cu zăbrele (i_P = 11,19% la încercările efectuate în atmosferă industrială) au o capacitate portantă mult influențată de coroziune, în comparație cu grinzile cu inimă plină (i_P = 6,53%); prezența îmbinărilor din noduri, a interspațiilor dintre elementele ce alcătuiesc barele grinzii cu zăbrele, ca și alți asemenea factori influențează defavorabil comportarea la coroziune a acestor grinzi;

— efortul unitar inițial din bară (σ_0 = 0—1500 daN/cm²) nu a influențat procesul de degradare prin

coroziune şi, deci, capacitatea portantă a barei (trebuie însă menţionat că sistemul de pretensionare folosit nu a permis simularea acţiunii sarcinilor gravitaţionale sub care, datorită menţinerii constante a eforturilor secţionale, eforturile unitare cresc prin reducerea dimensiunilor secţiunii transversale, ca urmare a efectului coroziunii); atît în condiţii de laborator cît şi în atmosferă industrială s-a efectuat un număr mult mai mare de încercări (faţă de cele prezentate în tabelele 1 şi 2) referitoare la rolul eforturilor mecanic în procesul de coroziune (în special pentru $\sigma_0 > 1500$ daN/cm^2), dar împrăştierea mare (limitele mari de variaţie) a rezultatelor experimentale obţinute nu a permis o ordonare riguroasă a acestora.

Valorile indicilor de variaţie prin coroziune a capacităţii portante la încovoiere, chiar dacă au fost determinaţi pentru anumite condiţii particulare (dimensiuni geometrice ale epruvetelor), permit totuşi o ordonare din punctul de vedere al comportării la coroziune a diverselor tipuri de bare încovoiate, în funcţie de alcătuirea secţiunii transversale a acestora.

Valorile din tabelele 1 şi 2 reprezentînd media aritmetică a rezultatelor obţinute pe un număr de cel puţin două epruvete identice (material, alcătuire, confecţionare, îmbinare, dimensiuni geometrice, rezemare, solicitare mecanică ş.a.), expuse în aceleaşi condiţii de agresivitate, permit să se considere că factorul hotărîtor care a intervenit în reducerea capaci-

Tabela 1

ÎNCERCĂRI LA COROZIUNE SUB EFORT MECANIC, EFECTUATE ÎN ATMOSFERĂ INDUSTRIALĂ LA U.F.S. SĂVINEŞTI (10—20 mg/m^3 — SO_3, DURATA — 12 LUNI)

Tipul epruvetei solicitată la încovoiere	σ_0 daN/cm^2	Rezultate experimentale (media a două încercări)		
		P_0 daN	P_c daN	i_p %
Epruvetă avînd secţiunea realizată dintr-un profil U $6^{1/2}$	1 500	1 330	1 250	6,02
Epruvetă avînd secţiunea dublu T, sudată	1 500	1 280	1 185	7,42
Epruvetă avînd secţiunea realizată dintr-un profil laminat la rece 60×40×3	1 600	540	460	14,81

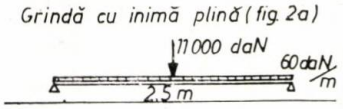
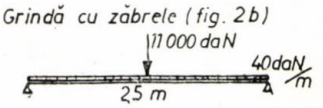
Tabela 2

ÎNCERCĂRI LA COROZIUNE SUB EFORT MECANIC EFECTUATE ÎN LABORATOR, FOLOSIND INSTALAŢIA CU IMERSIE (3% H_2SO_4 8 ORE/ZI — IMERSIE CICLICĂ, 16 ORE/ZI — IMERSIE STATICĂ. DURATA — 2 LUNI)

Tipul epruvetei solicitată la încovoiere	σ_0 daN/cm^2	Rezultate experimentale (media a două încercări)		
		P_0 daN	P_c daN	i_p %
Epruvetă avînd secţiunea realizată dintr-un profil U $6^{1/2}$	1 500	1 330	1 185	10,9
Epruveta avînd secţiunea dublu T, sudată	1 500	1 280	1 090	14,84
Epruvetă avînd secţiunea realizată dintr-un profil laminat la rece 60×40×3	1 600	540	405	25,00

Tabela 3

ÎNCERCĂRI LA COROZIUNE EFECTUATE ÎN ATMOSFERĂ INDUSTRIALĂ LA COMBINATUL CHIMIC TURNU MĂGURELE (20. . . 100 mg/m^3 — SO_3, DURATA — 7 LUNI)

Tipul epruvetei	Rezultate experimentale		
	P_0 daN	P_c daN	i_p %
Grindă cu inimă plină (fig. 2a) 	18 990	17 750	6,53
Grindă cu zăbrele (fig. 2b) 	18 340	16 290	11,19

tăţii portante a epruvetelor încercate a fost în principal coroziunea. Valorile determinate pentru indicii de variaţie a capacităţii portante la curgere a tipurilor de epruvete încercate la coroziune, în atmosferă industrială şi în condiţii de laborator, corespund condiţiilor de agresivitate alese şi unei anumite durate de încercare; creşterea agresivităţii mediului corosiv, ca şi mărirea duratei de expunere a epruvetelor la acţiunea acestui mediu, implică, evident, reduceri mai mari ale dimensiunilor secţiunii transversale şi, ca atare, valori mult mai mari pentru indicii de reducere prin coroziune a capacităţii portante a epruvetei. În acest sens, autorii şi-au propus pentru perioada 1975—1978 un program de încercări de mai lungă durată pe elemente şi îmbinări expuse la coroziune sub efort mecanic, care să permită adîncirea cercetărilor experimentale prezentate în această lucrare.

Concluzii

Datele experimentale prezentate în lucrare, rezultate din încercarea la coroziune sub efort mecanic (în condiţii de laborator şi în atmosferă industrială) a unor epruvete metalice încovoiate (neprotejate anticorosiv), arată că alcătuirea secţiunii transversale a elementelor metalice influenţează sensibil comportarea acestora la coroziune; rezultatele încercărilor efectuate sînt importante pentru proiectarea construcţiilor metalice expuse în exploatare pericolului de degradare datorită acţiunii gazelor agresive din atmosfera industrială, inclusiv la adoptarea sistemului de protecţie anticorosivă.

Bibliografie

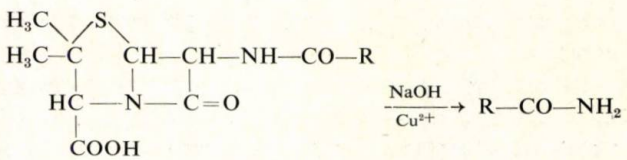
1. Althof, I. Korrosion, nr. 9, 1958.
2. Andrei, M. şi Nedelcu, N. Buletinul de informare tehnică, al Centrului de documentare pentru construcţii, arhitectură şi sistematizare, Bucureşti; nr. 2, 1974.
3. * * * Bänder, Bleche, Rohre-Düsseldorf, nr. 1 1969, p. 26.
4. Blom, M. Werkstoffe und Korrosion, nr. 4 1964.
5. Böhni, H. Schweizer Maschinenmarkt, aug. 1972.
6. Brown, A. ş. a. Corrosion Science, nr. 7 1970.
7. * * * : Buletinul informativ din iulie 1972 al Secţiei de coroziune a Combinatului siderurgic Hennigsdorf, Berlin.
8. * * * : Corrosion et Anticorrosion, nr. 3 1966, p. 116.
9. Fluture, Em., Otescu, I. şi Cristea, P. Indreptar pentru construcţii metalice, p. 253. Editura tehnică Bucureşti, 1964.
10. Focşa, V., Serbescu, C. Coroziunea elementelor şi structurilor metalice. Centrul de documentare pentru construcţii, arhitectură şi sistematizare, Bucureşti, 1972;
11. Golgoţiu, T., Focşa, V., Serbescu, C. Instalaţie de încercare la coroziune sub tensiune mecanică a elementelor de construcţii metalice, în Revista de Coroziune, nr. 1 1972, Bucureşti;
12. Graf, L. Draht, nr. 9 1968, p. 383;
13. Mateescu, D. Construcţii metalice speciale, p. 232, 267, Ed. tehnică Bucureşti, 1962;
14. Mateescu, D. Construcţii metalice, exemple de calcul, p. 81 şi 583, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972;
15. Moehring, H. Corrosion, nr. 2, 1972;
16. Moreau, L. Comunicare la Simpozionul de coroziune, Franţa, 1967;
17. Popescu, V. Construcţii metalice industriale, p. 391 şi p. 406, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967;
18. Schreir, L. în Werkstoffe und Korrosion, nr. 8, 1970;
19. Serbescu, C., Răzeşu, I. şi Tufan, C. Revista de coroziune nr. 5, 1973;
20. Şerbescu, C. Construcţii metalice, Tipar-rotaprint, Institutul Politehnic Iaşi, 1974, p. 71;
21. Townsend H. E. Corrosion, nr. 2, 1972.

EUGEN RAMONŢIAN

O nouă reacţie de degradare a penicilinelor
O metodă simplă de identificare a penicilinelor

În stabilirea structurii penicilinelor naturale diferitele reacţii de degradare au jucat un rol important. În final, la o hidroliză energică, trecînd printr-o serie de substanţe intermediare, se obţin: penicilamină, acetaldehidă, amoniac, bioxid de carbon şi acidul catenei laterale. Acesta din urmă, caracteristic fiecărei peniciline, este greu de izolat.

Cu ocazia studiilor făcute asupra degradării penicilinelor s-a găsit o nouă reacţie de degradare, care scindează uşor restul acidului catenei laterale sub forma amidei acidului, uşor de izolat. Reacţia are loc sub acţiunea sărurilor de cupru (II) în mediu alcalin şi decurge în 2—3 min odată cu separarea amidei ce poate fi filtrată.



Nu este o reacţie de degradare catalizată de sărurile de cupru, fiindcă cantitatea de amidă scindată depinde de cantitatea de sare de cupru adăugată. Cantitatea de amidă izolată depinde de solubilitatea ei în apă.

În cazul benzilpenicilinei, amida acidului fenilacetic, fiind ușor solubilă în apă, se separă puțină substanță. În cazul oxacilinei — amida acidului 5-metil-3-fenilizoxazolil-4-carboxilic — greu solubilă, se separă aproape cantitativ.

Reacția pentru identificarea diferitelor peniciline

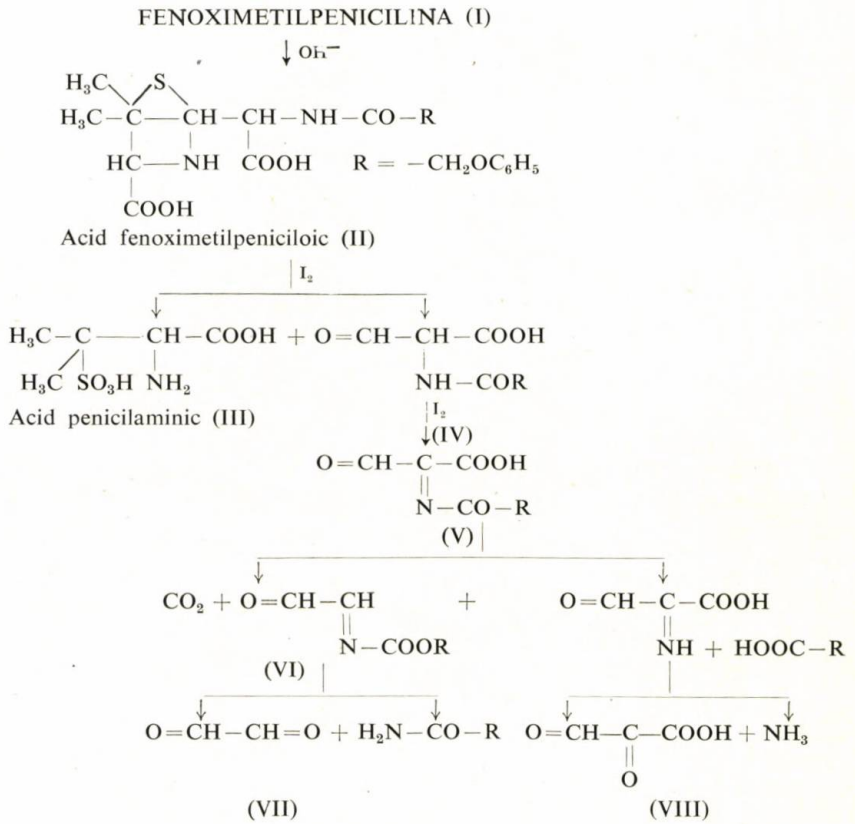
La circa 0,2 g penicilină dizolvată în 2ml hidroxid de sodiu 2 N se adaugă, agitînd, 1 ml soluție sulfat de cupru (II) 20%. După o agitare de 2—3 min amida separată se filtrează, se spală pe filtru cu apă, acid clorhidric 2N și din nou cu apă. Se usucă și se determină punctul de topire.

Această reacție a fost încercată la penicilinele avute la dispoziție: benzil-, fenoximetil-, 2,6-dimetoxibenzil-, 5-metil-3-fenil-4-izoxazolil-, (mono, și diclorderivatul)-penicilină. În cazul α-aminobenzil și α-carboxibenzil -penicilinelor nu se pot izola amidele respective, dar la prima picătură de sare de cupru apare o coloratie roșu-violetă, care trece în roșu. Reacția de culoare este sensibilă și poate fi executată pe cîteva mg de substanță.

Reacția de scindare a acidului sub forma amidei este foarte interesantă și neîntîlnită în alte clase de substanțe. Încercările făcute de a scinda, în aceste condiții, benzamida din acidul hipuric, sau din N-benzoil derivatul fenilglicinei $C_6H_5—CH(COOH)—NH—CO—C_6H_5$ mai apropiat ca structură de acidul peniciloic care în primul moment se formează cu siguranță din peniciline, nu au dat rezultate. În ambele cazuri, chiar după o ședere de 6 ore cu sare de cupru, se recapătă substanța de plecare.

În ceea ce privește mecanismul reacției, momentan, se pot face numai supoziții bazate pe alte metode de degradare a căror mecanism este, mai mult sau mai puțin, dovedit.

Așa de exemplu G l o m b i t z a [1] dă următorul mecanism pentru degradarea penicilinelor la dozare cu iod:



Din soluția de fenoximetilpenicilină titrată cu iod autorul a izolat acidul fenoxiacetic și amida sa, ca atare; acidul penicilaminic (III), glioxalul (VII) și acidul glioxilcarbonic (VIII) au fost identificați.

Alți autori [2, 3, 4, 5] dau alte mecanisme. Toți sînt de acord însă, că primul pas este deschiderea ciclului β-lactamic, cu formarea de acid peniciloic.

Mecanismul dat de Glombitza, admite formarea amidei acidului din catena laterală care a și fost izolată ca atare.

Cercetările viitoare vor arăta dacă mecanismul la degradarea penicilinelor cu săruri de cupru în soluții alcaline, este unul asemănător cu cel dat de Glombitza, sau cu totul diferit.

Bibliografie

1. G l o m b i t z a, K. W., Die Pharmazie, **23**, 1968, p. 157.
2. A l i c i n o, J. F., Ind. Eng. Chem. analyt., Edit. **18**, 1946, p. 619.
3. R o b i n s o n, F. A., Analyst, **72**, 1947, p. 274.
4. J e n s e n, V. G., Dansk. Tidsskr. Farmaci, **22**, 1948; Chem. Zbl., 1948, p. 1324.
5. M e r z, K. W. K n i e p s, H. și L e h m a n n, H. Die Pharmazie, **20**, 1965, p. 764.

AURELIA MEGHEA
MARCEL VLAD
TEODOR MOLDOVAN
ALEXANDRU ȘTEFAN

Metode noi de determinare a constantelor protolitice din date spectrofotometrice

D.C. 543. 42. 062:547. 551. 1

On the basis of the correlation of optical properties with aromatic amine basicity, two new experimental methods have been proposed for determining the basicity constants from UV spectrophotometric data. The experimental data have been mathematically processed by means of three original variants. Taking into account the influence of the ionic strength of the solution, the thermodynamic protonation constants have been calculated. The results as exemplified in the case of aniline an N, N-dimethylaniline fairly agree with literature data, being, however, of higher accuracy.

Avînd în vedere deosebita importanță a proprietăților bazice ale aminelor aromatice în studiul reacțiilor ce au loc în soluție, s-a considerat utilă aprofundarea echilibrelor lor protolitice. Pe baza consultării datelor existente în literatură în acest domeniu și a corelației dintre proprietățile optice și bazicitatea aminelor aromatice s-au propus trei variante noi pentru determinarea constantelor de bazicitate la anilinele N-metil-substituite din date spectrofotometrice.

Echilibre protolitice

Pentru determinarea constantelor protolitice în echilibre acid—bază există, în principal, două tehnici:

— electrochimice: potențiometrice și conductometrice;

— spectrofotometrice: în vizibil sau UV.

Din analiza lor comparativă se pot trage următoarele concluzii [1]:

— cele două tehnici au precizie de același ordin de mărime, de circa 0,05 unități pK;

— metodele electrochimice au avantajul că utilizează aparatură mai simplă și se pot aplica compușilor de orice natură ce există în echilibre protolitice; ele sînt însă limitate de natura solventului (de exemplu, solvenții organici aprotici și cu constantă dielectrică mică), soluția trebuind să aibă o anumită conductibilitate; de asemenea sînt necesare soluții destul de concentrate ($> 10^{-1}$ M) care, de multe ori, trec peste limita de solubilitate a compușilor respectivi;

— metodele spectrofotometrice sînt nelimitate în privința constantei dielectrice a solventului și a solubilității, întrucît se folosesc soluții de concentrații optice ($< 10^{-3}$ M); ele se aplică direct numai în cazul compușilor la care ionizarea produce mari schimbări în poziția și intensitatea benzilor de absorbție față de formele neionizate, situație, de altfel, frecvent întîlnită la majoritatea compușilor aromatici substituiți.

Astfel aminele aromatice, $ArNH_2$, prezintă în domeniul UV al spectrului două benzi de absorbție [2—5], (fig. 1):

— prima bandă intensă ($\varepsilon > 10^3$), care apare la lungimi de undă cuprinse între 230 și 260 nm, corespunde unei tranziții de tip $\pi \rightarrow \pi^*$, fiind caracteristică inelului aromatic;

— a doua bandă ($\varepsilon < 10^3$) apare la lungimi de undă cuprinse între 280 și 300 nm, corespunde unei tranziții de tip $n \rightarrow \pi^*$ și este caracteristică grupării amino.

Această bandă scade în intensitate la creșterea aciditații soluției, datorită blocării, prin protonare, a electronilor neparticipanți ai azotului aminic.

În HCl în exces, apare exclusiv spectrul ionului aminiu $ArNH_3^+$, cu banda $\pi \rightarrow \pi^*$ puternic deplasată hipsocrom.

Această diferență în spectrele aminelor ca baze libere și clorhidrați, face posibilă utilizarea intensității absorbției bandei $n \rightarrow \pi^*$ pentru determinarea concentrației

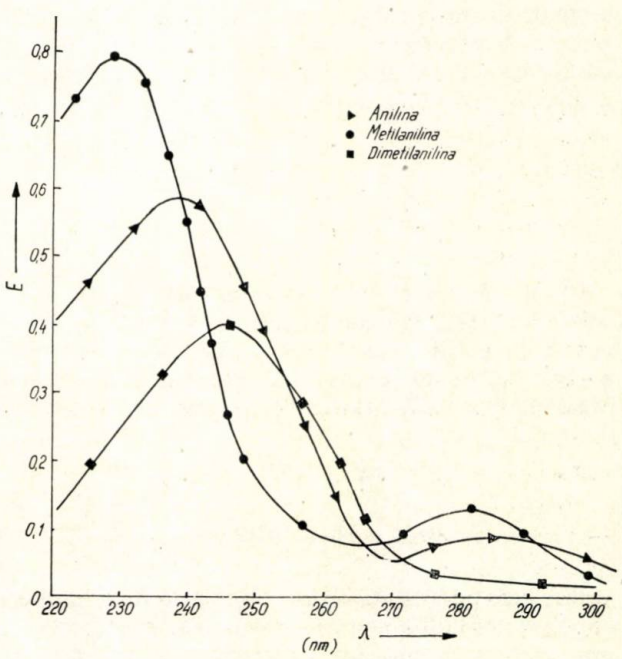
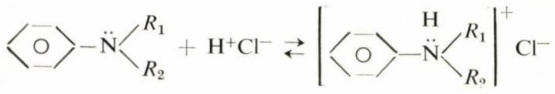


Fig. 1.

de amină liberă (neprotonată) în prezența ionului aminiu, în scopul calculării constantelor protolitice în echilibrul:



Indiferent de tehnica folosită, din datele experimentale se determină raportul concentrațiilor speciilor în formă moleculară și ionizată.

Pentru calculul constantelor protolitice, prin ambele tehnici, se pot folosi două metode [5].

a. Una dintre ele constă în determinarea concentrațiilor perechilor acid — bază conjugate, care apar în echilibre de tipul:

$$AH + B \rightleftarrows A^- + BH^+$$

și se folosesc în cazul acizilor cu $pK \leqslant 20$, utilizînd în general solvenți protici.

Majoritatea variantelor spectrofotometrice bazate pe acest echilibru [6—20] folosesc următoarea relație de calcul a constantei de aciditate:

$$pKa = p\mathrm{H} - \log \frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{BH}^+]} + \log \gamma_{\mathrm{BH}^+}$$

în care ultimul termen are valoare corectivă și este neglijabil în soluții diluate.

$$\log \gamma_{\mathrm{BH}^+} = \frac{\mathrm{B}\sqrt{\mu}}{1 + \mathrm{g}\sqrt{\mu}}$$

În acest tip de determinări, *p*H-ul fie se măsoară, fie este menținut constant (și deci cunoscut) cu soluții tampon, iar raportul concentrațiilor perechilor conjugate se determină din măsurarea densității optice a bazei libere (în mediu alcalin), a formei ionizate (în mediu acid) și a unui amestec în echilibru ale acestora:

$$\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{BH}^+]} = \frac{E - E_{\mathrm{BH}^+}}{E_{\mathrm{B}} - E}$$

b. Cea de-a doua metodă constă în tratarea unui acid (sau bază), într-un dizolvant potrivit, de obicei protic, cu un alt acid (sau bază) cu rol de indicator, a cărui constantă de aciditate este cunoscută și care în sistemul protolitic existent formează două echilibre:

$$B + HA \rightleftarrows BHA$$

$$BHA + HI \rightleftarrows BHI + HA$$

Prin această metodă se pot deci determina indirect constante protolitice pentru compuși la care ionizarea nu produce modificări importante în spectrul de absorbție în vizibil sau ultraviolet, dar determină ionizarea altui compus care-și schimbă culoarea prin protonare.

În calculul constantelor protolitice, această metodă [21—25] se bazează pe prelucrarea analitică sau grafică a unei expresii similare, de exemplu:

$$\log R = p\mathrm{K}_{\mathrm{HI}} - p\mathrm{K}_{\mathrm{HA}} - \log x$$

unde:

$$R = \frac{E}{E_{\max} - E} \qquad \text{și } x = \frac{[\mathrm{HA}]}{[\mathrm{BHA}]}$$

obținîndu-se deci valori relative ale constantelor.

Metodele propuse de noi se bazează pe două variante experimentale simple, diferite de cele existente în literatură și care nu necesită măsurători de *p*H, folosirea soluțiilor tampon sau cunoașterea coeficienților molari de absorbtivitate ale formei protonate și neprotonate. Aceste date experimentale au fost prelucrate în trei variante de calcul, obținîndu-se rezultate de precizie superioară celor existente pînă în prezent.

Date experimentale

S-au făcut două serii de determinări.

a. În prima serie s-a urmărit variația extincției maximului de absorbție al tranziției $n \rightarrow \pi^*$ în soluții de diferite diluții ale clorhidratului aminei. Această metodă este exemplificată cu clorhidratul anilinei și rezultatele sînt prezentate în tabela 1.

În cazul N,N-dimetilanilinei, după cum rezultă și din figura 1 banda $n \rightarrow \pi^*$, de intensitate mai mică datorită împiedicării sterice a rezonanței cu inelul aromatic, în apă practic dispare, în urma protonării mai accentuate. De aceea, constanta de bazicitate s-a calculat în acest caz folosind variația extincției cu diluția la lungimea de undă corespunzătoare tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$, la care absoarbe atît baza liberă, cît și ionul aminiu. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela 2.

b. În cea de a doua serie de determinări s-a urmărit variația extincției maximului de absorbție al tranziției $n \rightarrow \pi^*$ pentru soluții de concentrație constantă de amină (10^{-3} M), în prezența unei cantități variabile de HCl 10^{-3} M.

Rezultatele experimentale obținute în cazul anilinei se dau în tabela 3.

Metode de prelucrare a rezultatelor experimentale

Pentru prelucrarea rezultatelor experimentale s-a folosit metoda celor mai mici pătrate. Ecuațiile de calcul au fost deduse aplicînd în mod convenabil legile bilanțului de materiale și a acțiunii maselor.

Prima metodă: Pentru prima serie de determinări, în care s-a variat diluția clorhidratului aminei, s-au făcut următoarele notații: C — concentrația clorhidratului aminei; An — concentrația de amină ca bază liberă; A — concentrația ionului aminiu.

Tabela 1

$[An\cdot HCl]\cdot 10^3$	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0,75
E la $\lambda=280$nm	0,325	0,311	0,294	0,286	0,256	0,234	0,215	0,190	0,157	0,110	0,092

Tabela 2

$[DMA\cdot HCl]\cdot 10^3$	7	5	4	3	2	1	0,75	0,50	0,25	0,20	0,15
E la $\lambda=245$ nm	1,25	1,04	0,92	0,780	0,640	0,446	0,420	0,345	0,232	0,205	0,180

Tabela 3

$[An] = 10^{-3}$M

$[HCl]\cdot 10^3$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
E la $\lambda=280$ nm	0,670	0,624	0,569	0,490	0,435	0,341	0,283	0,221	0,159	0,11	0,088

S-au propus ecuațiile:

$$\begin{cases} C = A + An & \text{din conservarea masei de amină} \quad (1) \\ C + [HO^-] = [H^+] + A & \text{condiția de electroneutralitate a soluției} \quad (2) \\ Kw = [H^+]\,[HO^-] & \text{produsul ionic} \quad (3) \\ K = \dfrac{A\cdot[HO^-]}{An} & \text{constanta de bazicitate} \quad (4) \end{cases}$$

Prin rezolvarea acestui sistem se obține următoarea expresie pentru concentrația clorhidratului aminei:

$$C = \frac{KAn}{Kw}\left(\frac{An}{2} + \sqrt{\frac{An^2}{4} + Kw}\right) + An. \quad (5)$$

Deoarece $Kw \ll \dfrac{An^2}{4}$, se poate scrie:

$$\frac{An^2}{4} + Kw \cong \frac{An^2}{4}$$

iar ecuația (5) ia următoarea formă simplificată:

$$C = \frac{KAn^2}{Kw} + An \quad (6)$$

Experimental, după cum s-a arătat, concentrația de amină liberă se determină din valoarea extincției corespunzătoare maximului de absorbție al tranziției $n \rightarrow \pi^*$. Pentru a facilita obținerea unei expresii liniare se folosește legea Lambert — Beer într-o formă modificată:

$$An = \beta E \quad (7)$$

în care

$$\beta = \frac{1}{\varepsilon d}$$

unde:

E este extincția citită;
ε — coeficientul molar de absorbtivitate;
d — grosimea stratului de soluție.

Introducînd relația (7) în (6), se obține următoarea ecuație liniarizată:

$$\frac{C}{E} = \frac{K\beta^2}{Kw}E + \beta \quad (8)$$

Parametrii β și $\dfrac{K\beta^2}{Kw}$ se determină prin metoda celor mai mici pătrate, obținîndu-se următoarele relații de calcul:

$$\beta = \frac{\left(\sum_{i=1}^{n}\frac{C_i}{E_i}\right)\left(\sum_{i=1}^{n}E_i^2\right) - \left(\sum_{i=1}^{n}E_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n}C_i\right)}{n\sum_{i=1}^{n}E_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n}E_i\right)^2} \quad (9)$$

și pentru constanta de bazicitate:

$$K = Kw\,\frac{\left[n\sum_{i=1}^{n}C_i - \left(\sum_{i=1}^{n}\frac{C_i}{E_i}\right)\left(\sum_{i=1}^{n}E_i\right)\right]\left[n\sum_{i=1}^{n}E_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n}E_i\right)^2\right]}{\left[\left(\sum_{i=1}^{n}\frac{C_i}{E_i}\right)\left(\sum_{i=1}^{n}E_i^2\right) - \left(\sum_{i=1}^{n}Ei\right)\left(\sum_{i=1}^{n}C_i\right)\right]^2} \quad (10)$$

Pentru a aprecia măsura în care se verifică ecuația (8) s-a calculat coeficientul de corelație și s-a obținut $R = 0{,}96$, deci ecuația este verificată cu precizie bună.

Metoda a doua. În cea de-a doua serie de determinări, în care s-a variat concentrația de acid clorhidric, s-au folosit următoarele notații:

Y este concentrația de acid clorhidric;
C — concentrația totală a aminei;
An — concentrația aminei ca bază liberă;
A — concentrația ionului aminiu.

Din considerente similare celor prezentate la prima metodă se scriu ecuațiile:

$$C = A + An \tag{11}$$

$$Y + [HO^-] = A + [H^+] \tag{12}$$

$$Kw = [H^+][HO^-] \tag{13}$$

$$K = \frac{A \cdot [HO^-]}{An} \tag{14}$$

Prin rezolvarea acestui sistem se obține ecuația (15)

$$Y = C - An + \frac{Kw}{K} \cdot \frac{C - An}{An} - K \frac{An}{C - An} \tag{15}$$

În mediul acid în care se lucrează, concentrația ionilor $[HO^-]$ fiind mică, ultimul termen este neglijabil, iar ecuația (15) se transformă în următoarea ecuație simplificată:

$$Y = (C - \beta E)\left(1 + \frac{Kw}{K\beta E}\right) \tag{16}$$

În cazul relației (16), determinarea simultană a ambilor parametrii $\left(\beta \text{ și } \frac{Kw}{K}\right)$ prin metoda celor mai mici pătrate devine dificilă și, de aceea, în calcule s-a folosit valoarea parametrului β calculată cu relația (9).

Pentru determinarea parametrului $\frac{Kw}{K}$ s-a utilizat ecuația (16) adusă la o formă liniarizată:

$$\frac{Y}{C - \beta E} - 1 = \frac{Kw}{K} \cdot \frac{1}{\beta E} \tag{17}$$

Constanta de bazicitate s-a calculat, cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate, din relația:

$$K = \frac{Kw \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\beta E_i}}{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Y_i}{C - \beta E_i} - 1\right) \frac{1}{\beta^2 E_i^2}} \tag{18}$$

Pentru coeficientul de corelație s-a obținut valoarea $R = 0{,}93$, deci rezultatele experimentale verifică ecuația (17) cu o precizie moderată.

Metoda a treia. Această metodă s-a folosit în cazul special al dimetilanilinei, la care, așa cum s-a arătat, banda $n \rightarrow \pi^*$ practic dispare în sistemul apă — HCl și s-a urmărit variația extincției cu diluția clorhidratului la maximul bandei $\pi \rightarrow \pi^*$, la care absoarbe atît ionul aminiu, cît și molecula neprotonată.

În acest caz s-a propus o variantă modificată a primei metode, ținînd seama în ecuația Lambert — Beer de aditivitatea extincțiilor la lungimea de undă folosită:

$$E = E_1 + E_2 \tag{19}$$

unde:

$$E_1 = \frac{1}{\beta_1} An \text{ și}$$

$$E_2 = \frac{1}{\beta_2} A = \frac{1}{\beta_2}(C - An)$$

Rezultă pentru concentrația bazei libere expresia:

$$An = \frac{\beta_1 \beta_2 \cdot E - C\beta_1}{\beta_2 - \beta_1} \tag{20}$$

care introdusă în ecuația (6) duce la următoarea expresie pentru concentrația variabilă de clorhidrat.

$$C = \frac{\beta_1 \beta_2 E - C\beta_1}{\beta_2 - \beta_1} + \frac{K}{Kw}\left(\frac{\beta_1 \beta_2 E - C\beta_1}{\beta_2 - \beta_1}\right)^2 \tag{21}$$

Pentru rezolvare, ecuația (21) se aduce la o formă adimensională prin grupul de substituții:

$$\lambda = \frac{\beta_1 \beta_2}{C_0(\beta_2 - \beta_1)}; \quad \mu = \frac{\beta_1}{(\beta_2 - \beta_1)}; \quad \omega = \frac{Kw}{KC_0}; \quad x = \frac{C}{C_0}$$

unde $C_0 = 10^{-3}$ mol/l
Rezultă ecuația:

$$f(\lambda, \mu, \omega) = \omega\left(\lambda \frac{E}{x} - \mu\right) + x\left(\lambda \frac{E}{x} - \mu\right)^2 - \omega = 0 \tag{22}$$

care conține trei parametri necunoscuți.

Folosind cîte 3 perechi de date experimentale (C_i, E_j), $j = 1,2,3$ rezultă un sistem de 3 ecuații, din care se pot determina parametrii λ, μ și ω:

$$f_j(\lambda, \mu, \omega) = \omega\left(\lambda \frac{E_j}{x_j} - \mu\right) + x_j\left(\lambda \frac{E_j}{x_j} - \mu\right)^2 - \omega = 0 \quad j = 1, 2, 3 \tag{23}$$

Pentru rezolvarea sa s-a folosit un procedeu iterativ, iar sistemul cu ajutorul căruia s-a făcut iterația este de forma:

$$\begin{pmatrix} \Phi_1 (P_i - 1) \\ \Phi_2 (P_i - 1) \\ \Phi_3 (P_i - 1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{i-1,1} & b_{i-1,1} & C_{i-1,1} \\ a_{i-1,2} & b_{i-1,2} & C_{i-1,2} \\ a_{i-1,3} & b_{i-1,3} & C_{i-1,3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_i \\ \mu_i \\ \omega_i \end{pmatrix} \tag{24}$$

Iterația s-a pornit de la vectorul P_0 (8,6,0,1) care corespunde mărimilor:

$\beta_{1,0} = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $\beta_{2,0} = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, și $K_0 = 10^{-10}$ mol/l.

Pentru efectuarea calculelor s-a folosit un program, în limbaj FORTRAN, pentru calculatorul FELIX.

Influența tăriei ionice a soluției. Constante termodinamice de protonare

În expresiile utilizate pînă acum apare frecvent raportul constantelor $\left(\frac{K}{Kw}\right)$, iar constanta de bazicitate s-a calculat folosind concentrațiile (în mol/l) speciilor din echilibrele considerate. Dacă în locul lor se folosesc activitățile termodinamice respective,

se obțin următoarele expresii corectate ale constantelor:

$$(K)_c = K(f_A \cdot f_{[HO^-]})^{-1}$$

$$(K_w)_c = K_w (f_{[H^+]} \cdot f_{[HO^-]})^{-1}$$

a. În conformitate cu teoria Debye — Hückel simplificată, expresia coeficientului de activitate:

$$f_A = f_{[I.+]} = exp\left[-\frac{R^3}{(DkT)^{3/2}}\right]\left(\frac{\pi N}{1000}\Sigma C_i Z_i^2\right)^{1/2} \quad (25)$$

nu depinde de natura ionului, astfel că:

$$\left(\frac{K}{K_w}\right)_C = \left(\frac{K}{K_w}\right)$$

și corecția nu aduce modificări în raportul celor două constante, ceea ce înseamnă că în cadrul teoriei Debye — Hückel simplificate, rezultatele noastre nu sînt influențate de tăria ionică.

b. În cadrul aproximației Debye — Hückel de ordinul II, apare ca parametru specific — raza ionului hidratat:

$$f_A = exp\left(-\frac{e^2}{2DkT}\cdot\frac{\lambda}{1+\lambda a_1}\right)$$

$$f_{[I.+]} = exp\left(-\frac{e^2}{2DkT}\cdot\frac{\lambda}{1+\lambda a_2}\right)$$

cu:

$$\lambda = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{1000\ DkT}\Sigma C_i Z_i^2}$$

a_1, a_2 — razele ionului aminiu hidratat și hidroniu, celelalte notații avînd semnificațiile cunoscute.

Se va folosi în continuare aproximația Debye — Hückel de ordinul II pentru corectarea rezultatelor obținute prin primele două metode.

1. În cazul primei metode, în care s-a variat diluția clorhidratului aminei, s-a calculat tăria ionică a soluției:

$$\mu = \Sigma C_i Z_i^2 = [H^+] + [HO^-] + A + C = 2\ [HO^-] + 2\ C \cong 2\ C$$

în care s-a neglijat concentrația ionilor $[HO^-]$.

Introducînd notațiile:

$$g = \frac{e^3}{(DkT)^{3/2}}\left(\frac{\pi N}{500}\right)^{1/2}$$

și

$$s = \frac{e}{5}\left(\frac{\pi N}{5DkT}\right)^{1/2}$$

se obține pentru raportul coeficienților de activitate ai ionilor hidroniu și aminiu hidratat, expresia:

$$\frac{f_{[H^+]}}{f_A} = exp\left[g\sqrt{C}\left(\frac{1}{1+a_1 s\sqrt{C}} - \frac{1}{1+a_2 s\sqrt{C}}\right)\right] =$$

$$exp\left[\frac{gsC(a_2-a_1)}{(1+a_1 s\sqrt{C})(1+a_2 s\sqrt{C})}\right] \cong exp\,[gsC(a_2-a_1)] =$$

$$1 + gsC(a_2-a_1) + \frac{1}{2!}g^2 s^2 C^2 (a_2-a_1)^2 + \ldots \simeq$$

$$\simeq 1 + gsC\ (a_2 - a_1) \quad (26)$$

în care termenii din sume și cei de ordin superior din serie s-au neglijat, întrucît $a_1 s\sqrt{C}$, $a_2 s\sqrt{C}$, $gsC(a_2 - a_1) \ll 1$.

Ținînd seama în expresia (8) de raportul coeficienților de activitate, se obține următoarea relație corectată pentru concentrația variabilă de clorhidrat:

$$C = \frac{K\beta^2}{K_w} E^2\,[1 + gsC\,(a_2 - a_1)] + \beta\, E \quad (27)$$

Ecuația (27) se transformă în (28):

$$\frac{C}{E} = \alpha E + \mu EC + \beta \quad (28)$$

prin substituțiile:

$$\alpha = \frac{K\beta^2}{K_w}\ ;\ \mu = gs\,(a_2 - a_1)\frac{K\beta^2}{K_w}$$

Folosind trei puncte experimentale $(C_i,\ E_i)\ i = 1,2,3$ (din domeniul concentrațiilor mari) rezultă ecuația matricială:

$$\begin{pmatrix} \frac{C_1}{E_1} \\ \frac{C_2}{E_2} \\ \frac{C_3}{E_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & E_1 C_1 & 1 \\ E_2 & E_2 C_2 & 1 \\ E_3 & E_3 C_3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \mu \\ \beta \end{pmatrix} \quad (29)$$

care s-a rezolvat folosind același program.

Din soluția ecuației (29), $\hat{S}_0 = \begin{pmatrix} \alpha_0 \\ \mu_0 \\ \beta_0 \end{pmatrix}$ se calculează:

$$K_{corectat} = \frac{\alpha_0 K_w}{\beta_0^2}$$

și:

$$a_2 - a_1 = \frac{\mu_0}{\alpha_0 gs}$$

2. În cazul celei de-a doua metode, cu cantități variabile de HCl, s-a calculat în mod similar expresia pentru tăria ionică:

$$\mu = \Sigma C_i Z_i^2 = [H^+] + [HO^-] + A + Y = 2Y + 2[HO^-] \approx 2Y$$

și, deci, raportul coeficienților de activitate va fi:

$$\frac{f_A}{f_{[H^+]}} = exp\left[-\frac{gs\ Y(a_2-a_1)}{(1+a_1 s\sqrt{Y})(1+a_2 s\sqrt{Y})}\right] \simeq$$

$$\simeq 1 + gs\,(a_2 - a_1)\ Y \quad (30)$$

care introdus în expresia (16) conduce la următoarea expresie corectată pentru concentrația variabilă de HCl:

$$Y = (C - \beta\, E)\left\{1 + \frac{K_w}{K\beta\, E}\,[1 - gs\,(a_2 - a_1)\ Y]\right\} \quad (31)$$

Considerînd din nou cunoscută valoarea parametrului β, din prima metodă, se obține următoarea expresie liniarizată a ecuației (31):

$$\left(\frac{Y}{C - \beta E} - 1\right)\beta\, E = \frac{K_w}{K} - \frac{gs\,(a_2 - a_1)\,K_w}{K}\cdot Y \quad (32)$$

Aplicînd metoda celor mai mici pătrate se obţine următoarea expresie pentru calculul constantei de bazicitate:

$$K = K_w \left(\frac{\left[\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Y_i}{C - \beta E_i} - 1 \right) \beta E_i \right] \sum_{i=1}^{n} Y_i^2 - \left[\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Y}{C - \beta E_i} - 1 \right) \beta E_i Y_i \right] \sum_{i=1}^{n} Y_i}{n \sum_{i=1}^{n} Y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} Y_i \right)^2} \right)^{-1} \tag{33}$$

şi pentru diferenţa razelor ionului aminiu hidratat şi hidroniu:

$$a_2 - a_1 = \frac{1}{gs} \cdot \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} Y_i \right) \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Y_i}{C - \beta E_i} - 1 \right) \beta E_i - n \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Y_i}{C - \beta E_i} - 1 \right) \beta E_i Y_i}{\left[\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Y_i}{C - \beta E_i} - 1 \right) \beta E_i \right] \sum_{i=1}^{n} Y_i^2 - \left[\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Y_i}{C - \beta E_i} - 1 \right) \beta E_i Y_i \right] \sum_{i=1}^{n} Y_i} \tag{34}$$

Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu datele din literatură, dar de precizie superioară.

Tabela 4

Compus	Metoda	Valori *pKa*			Loc citat
		direct	corectat	din literatură	
Anilina	1	4,518	4,612	4,51—4,67	26
			4,580	4,63	27
	2	4,568	*4,580*	4,65	28
				4,58	29,30
Dimetil-anilină	3	5,104		5,06	29
		5,073		5,07	28
		5,093		5,14	30
		5,060			
		5,045			
		$\overline{pKa} = 5{,}068 \pm 0{,}030$			

În felul acesta s-au putut calcula constantele termodinamice ale protonării aminelor, precum şi parametrii caracteristici dimensiunilor ionilor aniliniu hidrataţi.

Rezultate

Primele două metode au fost exemplificate în cazul anilinei atît direct, cît şi cu corecţia pentru coeficienţii de activitate, iar cea de-a treia metodă, pentru dimetilanilină.

Rezultatele calculelor sînt trecute în tabela 4.

Pentru comparaţie cu datele din literatură, valorile constantelor de bazicitate pK_b au fost convertite în constante de aciditate a ionilor aniliniu, *pKa*.

Majoritatea rezultatelor existente în literatură variază în limitele $pKa = 4{,}5—4{,}7$ şi toate rezultatele noastre sînt cuprinse în acest domeniu. Valoarea cea mai frecventă pentru constantele termodinamice de aciditate este $pKa = 4{,}580$, în bună concordanţă cu literatura.

Valorile obţinute pentru diferenţa razelor ionului aniliniu hidratat şi hidroniu: $a_1 = 7{,}1$Å şi $a_2 = 6{,}7$Å, sînt, de asemenea, de ordinul datelor existente (6,16,18,31).

În cazul dimetilanilinei s-au calculat 5 valori *pKa*, valoarea medie fiind: $pKa = 5{,}068 \pm 0{,}030$, în excelentă concordanţă cu literatura, dar de precizie superioară.

Concluzii

S-au propus două metode experimentale şi trei variante de prelucrare matematică a rezultatelor pentru calculul constantelor de bazicitate din date spectrofotometrice în UV.

Metodele au fost exemplificate prin aplicarea în cazul anilinei şi N,N-dimetilanilinei.

Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu datele din literatură, dar de precizie superioară.

Bibliografie

1. Vandenbelt, J. M., Henrich, C. şi Vanden Berg, S. G. Anal. Chem., **26**, 1954, p. 126.
2. Rumpf, M. P. şi Girault Vexlearschi, G., Compt. Rend., **238**, 1954, p. 1 892.
3. Annick de Courwille şi Kerisit, L. Compt. Rend., C. **262**, 1966, p. 362.
4. Kudryaşova, N. I. şi Kromov-Borisov, N. V., J. Org. Him., **2**, nr. 4, 1966, p. 578.
5. Bell, R. P. „Acids and Bases", London, 1956.
6. Gillois, M. şi Rumpf, P. Bul. Soc. Chim. France, 1954, p. 112.
7. Beale, R. N. J. Chem. Soc., 1954, p. 4 494.
8. Sawicki, E. şi Ray, F. E. J. Org. Chem., **19**, 1954, p. 1 686.
9. Biggs, A. I. Trans. Faraday Soc., **50** 800 1954; **52** 1956, p. 35.
10. Biggs, A. I. şi Robinson, R. A. J. Chem. Soc., 1961, p. 388.
11. Eastes, J. W., Aldridge M. H. şi Kamlet, M. J., J. Chem. Soc., **B**, nr. 8, 1969, p. 922.
12. Haldna, Iu. L. şi Palm, V. A. D.A.N. S.S.S.R. **135**, 1960, p. 667.
13. Haldna, Iu. L. Ucebn. Zaved. Him. i. Him. Tehnol, **9**, nr. 2, 1966, p. 214.
14. Sager, E. E, Robinson, R. A. şi Bates, R. G. J. Res. Natl. Bur. Sdt., A. **68**, nr. 3, 1967, p. 305.
15. Aufauvre, M. F. şi Riva, F. Compt. Red., C **263** nr. 8, 1966, p. 565.
16. Reynaud, R. Bul. Soc. Chim. France, **12**, 1967, p. 4 597.
17. Hall, F. M. şi Sprinkle, J. J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1932, p. 3 469.
18. Bolton, P. D. şi Hall, F. M. Aust. J. Chem., **20**, nr. 9. 1967, p. 1 797; **21**, nr. 4, 1968, p. 939.
19. Bolton, P. D. şi Hall, F. M. J. Chem. Soc., B, nr. 3, 1969, p. 259; nr. 8, 1969, p. 1 047.
20. Kopecky, F., Pesak, M. şi Celechovsky, J. Collect. Czech. Chem. Commun, **37** nr. 8, 1972, p. 2 739.
21. Bell, R. P. şi Bayles, J. W. J. Chem. Soc., 1952, p. 1 518.
22. Kilpatrick, M. şi Arenberg, C. A., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 3 812.
23. Popovich, O. J. Phys. Chem., **66**, 1962, p. 915.
24. Rumeau, M. şi Tremillon, B. Bull. Soc. Chim. France, nr. 5, 1964, p. 1 049.
25. Jasinscki, T. şi Szponar, Z. Chem. Anal., **10**, nr. 4, 1965, p. 665.
26. Bryson, A., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 4862.
27. Annck de Courwille, Compt. Rend,. Ser. C **262**, nr. 15, 1966, p. 1196.
28. Folkers, E. şi Runquist, O,. J. Org. Chem., **29**, nr. 4, 1964, p. 830.
29. Vexlearschi, G. şi Rumpf, M. P., Compt. Rend. **229**, 1949, p. 152.
30. Aufauvre, F., Dantonnet, M. şi Donton, M. L., Bull. Soc. Chim. France, nr. 12, 1965, p. 3 566.
31. Reynaud R., Compt. Rend., Ser. C. **263**, nr. 2, 1966, p. 105.

CORNELIA BEJAN
RODICA CĂTUNEANU
ILEANA NICULESCU

Determinarea ionilor metalelor alcaline Na^+ și K^+ din solvenți de înaltă puritate și tehnici. I

Industria electronică utilizează curent solvenți de înaltă puritate în scopul degresării suporturilor pentru circuitele electronice. Conținutul în ioni anorganici al acestor solvenți, nu trebuie să depășească 1 p.p.m. deoarece la un conținut mai mare de impurități, solvenții folosiți la degresare, lasă pe suportul degresat un film de săruri ce poate deveni ușor conductibil, fapt ce afectează circuitul electronic respectiv.

Pentru determinarea ionilor alcalini Na^+ și K^+, în urme în acești solvenți, nu pot fi folosite metodele chimice obișnuite. Dintre metodele fizico-chimice indicate de literatură ca, determinările potențiometrice [1], spectroscopie de absorbție atomică [2] cromatografie pe hîrtie [3], flamfotometrie [4, 7, 8, 9] separări cu schimbători de ioni [5, 6], ne-am orientat asupra metodei flamfotometrice ca fiind metoda cea mai rapidă și mai sensibilă.

În determinarea Na^+ și K^+ din solvenții organici trebuie avut în vedere influența solventului organic asupra intensității emisiei atomilor metalici. După cum este specificat și în literatură, Pungor [8], Robinson [10], Mooris Zief [12], Dean [13, 14], datorită combustiei solventului organic care se adaugă combustiei gazului folosit în flamfotometrare, temperatura flăcării crește și în consecință crescînd numărul atomilor excitați, crește și intensitatea radiațiilor emise de circa 2—30 ori.

Creșterea cea mai însemnată a intensității liniilor spectrale emise se face pentru lungimile de undă mici (Robinson — [10]).

Solventul organic prezentînd o tensiune superficială mai mică decît a apei, diametrul picăturilor dispersate în atomizor va fi mult mai mic, ceea ce reduce la minimum coalescența picăturilor și duce la accentuarea emisivității.

Deci influența solventului organic asupra emisiei poate constitui un factor favorabil determinărilor de ioni în urme după cum este indicat în unele date bibliografice (Mooris Zief — [12]), astfel încît pot fi evitate preconcentrările greoaie (prin extracție sau schimbători de ioni) necesare a fi aplicate pentru dozările de urme sub 1 p.p.m.

Solvenții organici analizați din punctul de vedere al conținutului de Na^+ și K^+ au fost următorii: alcoolul etilic, acetona, benzenul, tricloretilena și xilenul.

După natura solventului s-a aplicat metoda flamfotometrică în mod diferențiat, și anume:

Pentru solvenții miscibili cu apă, ca alcoolul etilic și acetona s-a folosit metoda adaosului standard (Welcher [11], Chow și Thompson [15]); pentru solvenții nemiscibili cu apa ca benzenul, tricloretilena și xilenul s-a efectuat o preconcentrare prin extracție cu apa, iar extractul apos a fost supus flamfotometrării.

Metoda a fost pusă la punct pornind de la determinările de Na^+ și K^+ din solvenții tehnici folosiți pentru obținerea solvenților de înaltă puritate.

Se vor descrie în continuare determinările Na^+ și K^+ prin metoda adaosului standard aplicată în cazul alcoolului etilic tehnic și acetonei tehnice.

S-a lucrat la un flamfotometru tip Zeiss cu filtre, la o presiune a gazului metan de 0,5 atmosfere și a aerului comprimat de 0,2 atmosfere. Condițiile de lucru au fost menținute constante în timpul determinărilor.

În cazul alcoolului etilic s-a preparat o soluție standard de NaCl în alcool etilic (folosindu-se alcool etilic u.e. de uz electronic) de concentrație de 32 p.p.m., (obișnuit pentru soluția standard se utilizează alcool etilic pro cromatographie, sau de puritate spectrală, căruia i s-a determinat în prealabil flamfotometric intensitatea emisiei pentru Na^+ și K^+. Intensitățile emisiei foarte mici determinate pentru acest alcool etilic de înaltă puritate se consideră drept fondul flăcării de care se ține seama în toate determinările).

Din această soluție standard s-au adăugat cantități crescînde la un volum determinat de alcool etilic tehnic efectuîndu-se după fiecare adaos flamfotometrarea probei.

Datele obținute sînt trecute în tabela 1 pentru Na^+ și în tabela 2 pentru K^+.

Valorile trecute în toate tabelele, reprezintă media aritmetică $\bar{X}$, a cinci determinări ($N = 5$). În toate cazurile se ia probabilitatea $p = 95\%$ pentru care variabila student $t = 2{,}78$.

S-a trasat apoi graficul variației emisiei în funcție de concentrație. Pe ordonată la concentrația zero, s-a trecut valoarea emisiei obținute pentru alcoolul etilic tehnic, iar din valorile emisiei citite pentru soluțiile cu adaos, s-a scăzut valoarea fondului pentru alcoolul de înaltă puritate folosit pentru obținerea soluției standard (fig. 1).

Din graficele obținute s-a determinat prin extrapolare pentru valoarea zero a emisiei, conținutul de Na^+ și K^+ din alcoolul etilic tehnic, și anume: Na — 5,5 p.p.m. și K — 4 p.p.m.

Pentru determinarea ionilor Na^+ și K^+ din acetonă tehnică s-a procedat în mod similar ca în cazul alcoolului etilic tehnic. Avîndu-se în vedere solubilitatea redusă a NaCl și respectiv KCl în acetona de înaltă

Tabela 1

ml sol. etalon Na^+	Conc. sol. etalon Na^+ p.p.m.	ml alcolol tehnic	Diviziuni galvanometru X	Eroare medie pătratică S	Eroare medie pătratică a mediei de selecție S_X	Precizia $R = X \pm S_X t$
1	5,5	9	110	2,12	0,9	$110 \pm 2,50$
2	110	8	180	3,16	1,3	$180 \pm 3,61$
4	220	6	240	3,31	1,4	$240 \pm 3,89$
6	330	4	320	3,00	1,1	$320 \pm 3,06$
8	440	2	410	3,31	1,45	$410 \pm 4,03$

Tabela 2

ml sol. etalon K^+	Conc. K^+ sol. etalon p.p.m.	ml alcool tehnic	Diviziuni galvanometru, X	Eroarea medie pătratică, S	Eroarea medie pătratică a mediei de selecție, S_X	Precizia $R = X \pm S_X t$
0,5	1,55	5	110	2,00	0,90	$110 \pm 2,50$
1,5	4,65	5	165	2,91	1,29	$165 \pm 3,58$
3,5	10,85	5	295	3,00	1,30	$295 \pm 3,61$
5,0	15,50	5	365	3,31	1,4	$365 \pm 3,89$
Alcool foarte pur	—	—	6	0,25	0,11	$6 \pm 0,30$
Alcool tehnic	—	—	8	0,36	0,16	$8 \pm 0,44$

Tabela 3

ml sol etalon	Conc. Na^+ p.p.m.	ml acetonă tehnică	Diviziuni galv. X	S	S_X	$P = X \pm S_X t$
0,5	5	5	95	2,05	0,92	$95 \pm 2,54$
1,5	15	5	180	2,91	1,29	$180 \pm 3,58$
3,5	35	5	270	3,04	1,36	$270 \pm 3,90$
5,0	50	5	315	3,80	1,70	$315 \pm 4,87$
acetonă foarte pură	—	—	14	0,46	0,20	$14 \pm 0,55$
acetonă tehnică	—	—	25	0,41	0,18	$25 \pm 0,40$

puritate, soluțiile standard de NaCl și KCl s-au preparat în apă la concentrații de circa 10 ori mai mari și din acestea s-a luat cotă parte și s-au preparat soluții etalon în acetona de înaltă puritate. Soluțiilor de acetonă foarte pură și celor de acetonă tehnică folosite la etalonare, li s-a adăugat aceeași cantitate de apă. Rezultatele obținute sînt concretizate în tabela 3 și figura 2.

Conținutul în Na^+ și K^+ sînt: Na^+ — 0,1 p.p.m., K^+ — 0,09 p.p.m. În cursul determinărilor ionilor Na^+ și K^+ din solvenții *nemiscibili cu apa,* s-a procedat la o preconcentrare a acestora prin extracție

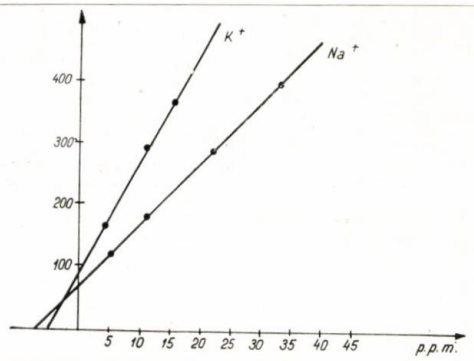


Fig. 1.

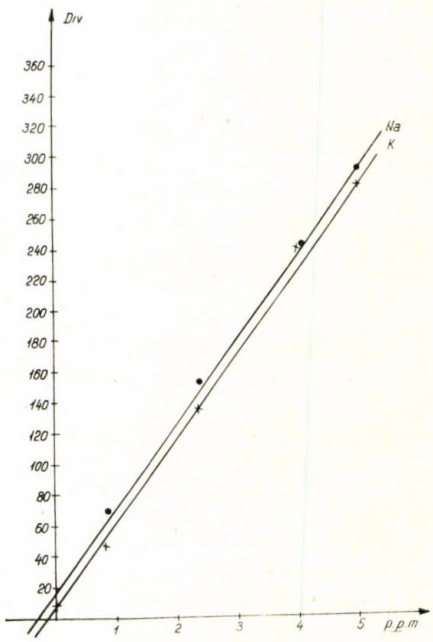


Fig. 2.

Tabela 4

ml sol. etalon	Conc. K^+ p.p. m.	ml acetonă tehnică	Diviziuni galvanometru X	S	S_X	$P = X \pm S_X t$
0,5	1,55	5	56	3,00	1,1	$56 \pm 3,06$
1,5	4,65	5	146	2,91	1,29	$146 \pm 3,58$
3,5	10,85	5	250	3,04	1,36	$250 \pm 3,90$
5,0	15,50	5	290	2,00	0,90	$290 \pm 2,50$
acetonă foarte pură	—	—	8	0,25	0,11	$8 \pm 0,30$
acetonă tehnică	—	—	9	0,43	0,19	$9 \pm 0,52$

cu apă. S-au luat cîte 100 ml solvent tehnic, din care s-a extras în cîteva rînduri Na^+ şi K^+ cu cîte 10 ml apă bidistilată.

Determinările flamfotometrice au arătat că, chiar două extracţii sînt absolut suficiente pentru transferarea totală a ionilor Na^+ şi K^+ din solventul organic în apă.

Rezultatele obţinute pentru benzen, tricloretilenă şi xilen sînt date în tabela 5, fiind preluate din curbele de etalonare pentru soluţii apoase de NaCl şi KCl din figura 3 (apă bidistilată utilizată la prepararea soluţiilor etalon a fost în prealabil saturată cu solvenţii foarte puri, respectivi).

Tabela 5

Solvent tehnic	Concentraţie Na^+ p.p.m.	Concentraţie K^+ p.p.m.
benzen	3,2	0,7
tricloretilena	1,3	1,1
xilen	0,5	1,05

Toate determinările flamfotometrice de Na^+ şi K^+ din solvenţii organici atît prin metoda adaosului standard cît şi prin metoda preconcentrării prin extracţie au fost verificate astfel:

S-au supus evaporării pe baie de apă, volume variind între 200 şi 500 ml solvent organic pînă la obţinerea reziduului solid. Acest reziduu s-a reluat cu apă bidistilată şi s-a adus la balon cotat de 50 ml. Din soluţia obţinută o cotă parte s-a flamfotometrat pentru Na^+ şi K^+.

Rezultatele obţinute prin această metodă de lungă durată nu au diferit decît cu maxim 1% de rezultatele obţinute prin metoda adaosului standard sau metoda preconcentrării prin extracţie, metode care durează incomparabil mai puţin.

Cu flamfotometrul folosit, s-au putut decela pînă la max. 0,1 p.p.m. cu aparate mai perfecţionate, desigur limitele de decelare ar fi coborîte.

Concluzii

În urma consultării literaturii de specialitate şi a determinărilor efectuate, se poate trage concluzia că în cazul solvenţilor miscibili cu apa, pentru determi-

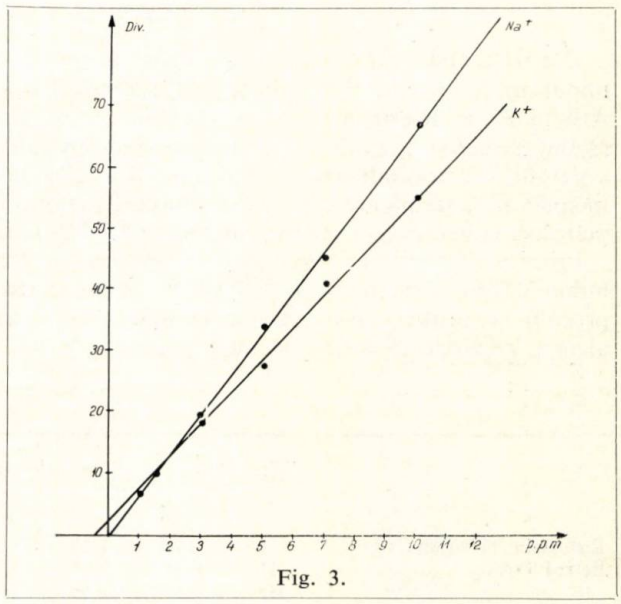


Fig. 3.

narea Na^+ şi K^+ se poate folosi analiza flamfotometrică şi anume, metoda adaosurilor standard.

În cazul solvenţilor nemiscibili cu apa se utilizează tot analiza flamfotometrică, precedată de extracţia cu apă a ionilor Na^+ şi K^+ din solvenţii respectivi.

Metodele stabilite în lucrare pot constitui un mijloc de control a purificării solvenţilor tehnici, în vederea obţinerii solvenţilor de uz electronic şi de stabilire a concentraţiilor în Na^+ şi K^+ a solvenţilor de înaltă puritate.

Bibliografie

1. Prokopov, S. Theodor, Analytical Chemistry **43**, nr. 6, mai 1971, p. 793—794.
2. Bazhove, A. S. şi Koka, P. A., Vap. Pribl. Geokhim nr. 2, 1971, p. 167—172.
3. Beltran, Jose, Fans, Juan., Inform. Quim. Anal. **26**, nr. 2, 1972, p. 63—70.
4. Iakobson, L. G., Metodî analiza i Kontrolia proizvodstvo nr. 6, dec. 1968, p. 34—35.
5. Fred, Scheibe, Z. Chem. **7**, nr. 12, 1967, p. 467—468.
6. Baptista, J. L. Gradl, MKS, Chem. Soc. London Spec. Publ. **424**, nr. 22, 1967, p. 8.
7. Koseleva, M. M., Metodî analiza i Kontrolia proizvodstvo, nr. 6, dec. 1968 p. 30—33.
8. Pungor, E., Flamphotometry Theory Ed. Akademiai Kiado Budapest 1967.
9. Fassel, V. şi Golightly, D., Anal. Chem. **39**, 1967, p. 466.
10. Robinson, J. W., Analitical Chim. Acta. **23**, 1960, p. 479.
11. Frank, J. Welcher, Standard Methods of Chemical Analisis Ph. D. McVan Nostrand Company Inc. Princeton New-Jersey 1961.
12. Mooris, Zief, Robert Speights, Ultrapurity-Methods and Techniques Ed. Marcel Dekker Inc. New-York-1972.
13. Dean, J. A., Flame Photometry, Ed. Mc. Graw — Hill, New-York 1960.
14. Dean, J. A., Soc. Testing. Materials, Spec. Tech. Publ. **238**, 1958, p. 43—54.
15. Chow, T. J., Thompson, T. G., Anal. Chem., **27**, 1955, p. 18—21.

* * *

IRINA IORDACHE
ROBERT LIPKOVICS
EUGENIA VASILESCU
MIRCEA GEORGESCU

Determinarea *n*-parafinelor din petrol lampant și din motorină prin aductare cu uree și cromatografiere. II*.

Deparafinarea produselor petroliere prezintă o importanță din ce în ce mai mare pe scară industrială. Atît în R. S. România, cît și în străinătate au fost făcute numeroase studii și cercetări privind separarea *n*-parafinelor prin aductare [1,3,6] și au fost elaborate metode de determinare cantitativă a *n*-parafinelor din petroluri lampante, motorine și uleiuri [2,4,5,7,8—12].

Primele deparafinări au fost făcute în scopul îmbunătățirii punctului de congelare la motorine, precum și pentru obținerea de parafine grele din uleiuri, necesare ca agent de impregnare.

Problema actuală constă în obținerea unor *n*-parafine de puritate ridicată, utilizabile ca materii prime petrochimice, la obținerea concentratelor de proteină și detergenți biodegradabili.

Date experimentale

În prima parte a lucrării [13] s-a prezentat metoda analitică de determinare a conținutului total și distribuția *n*-parafinelor în petroluri lampante și motorine. În prezenta lucrare, metoda elaborată a fost aplicată la petrolurile și motorinele obținute în

Tab

CONȚINUTUL TOTAL DE *n*-PARAFINE ȘI DISTRIBUȚIA LOR

	Proba Nr. *	nC_9	nC_{10}	nC_{11}	nC_{12}	nC_{13}	nC_{14}	nC_{15}	nC_{16}	nC_{17}	nC_{18}
Rafinăria Teleajen	I	0,16	1,12	5,26	6,82	5,85	3,80	1,97	0,71	0,30	0,09
Petrol DAV_2	II	0,56	3,21	6,14	6,95	4,71	3,15	1,77	0,84	0,34	0,13
	III	0,46	2,59	4,69	5,16	4,75	3,65	2,38	1,09	0,45	0,14
Medie		0,39	2,30	5,36	5,98	5,10	3,53	2,05	0,88	0,36	0,12
Rafinăria Teleajen	IV	0,46	1,58	3,50	4,28	4,09	3,44	2,82	1,85	1,27	0,74
Motorină specială	V	0,70	3,06	4,48	4,55	4,27	3,80	3,12	2,20	1,50	0,86
DAV_1	VI	0,43	2,26	3,97	4,11	4,03	3,81	3,20	2,48	2,16	1,42
Medie		0,50	2,30	3,98	4,31	4,13	3,68	3,05	2,18	1,64	1,00
Combinatul Petrochimic	I	0,14	0,40	2,46	4,19	4,58	4,74	4,64	3,56	1,36	0,17
Pitești	II	0,22	1,10	3,95	4,36	4,32	3,98	3,30	2,21	1,29	0,46
Petrol DA	III	0,37	1,36	4,34	3,78	4,09	3,95	3,37	2,13	0,95	0,16
Medie		0,24	0,95	3,58	4,09	4,33	4,22	3,77	2,63	1,20	0,26
Combinatul Petrochimic	IV	0,28	1,12	2,45	2,57	2,61	2,44	2,22	1,80	1,47	1,06
Pitești	V	0,28	0,85	2,31	2,59	2,71	2,70	2,69	2,40	2,39	1,89
Amestec petrol + motorină											
Medie		0,28	0,98	2,38	2,58	2,66	2,57	2,46	2,10	1,93	1,48
Combinatul Petrochimic	VI	0,19	0,49	1,84	2,22	2,38	2,41	2,39	2,24	2,04	1,70
Pitești	VII	0,13	0,44	1,91	2,64	2,80	2,84	2,74	2,51	2,40	2,14
Motorină hidrofinată											
Medie		0,16	0,46	1,88	2,43	2,58	2,62	2,57	2,38	2,22	1,92
Rafinăria Dărmănești	I	0,08	0,16	0,51	0,85	1,29	1,68	1,97	2,02	2,09	1,88
Motorină + 5	II	0,04	0,10	0,27	0,58	1,14	1,79	2,00	2,03	2,41	2,09
	III	0,02	0,09	0,25	0,55	1,01	1,58	2,02	2,28	2,96	2,29
Medie		0,04	0,12	0,34	0,66	1,15	1,68	2,00	2,11	2,48	2,09

* Probele sînt reprezentative pentru anumite perioade de funcționare ale instalațiilor.

* Nota I a apărut în Revista de chimie nr. 12/1974.

R.S. România. Analizele au scos în evidență surse bogate în *n*-parafine. (Tabel 1, fig. 1-4).

Pentru detergenți biodegradabili este utilă fracția nC_{11}—nC_{15} corespunzătoare intervalului de distilare de 195,89—270,80°C, iar pentru drojdie furajeră fracția nC_{15}—nC_{22}, corespunzătoare intervalului de distilare de 270,80—370,80°C.

Din tabela 1 rezultă că unele din materiile prime studiate, practic pot fi folosite ca atare, ponderea compo. nenților diferiți de nC_{11}—nC_{15} sau nC_{15}—nC_{22} fiind mică.

Cele care conțin o gamă largă de *n*-parafine nC_9—nC_{26} necesită o prefracționare. În acest scop au fost făcute determinări asupra fracției 195,89°C—270,80°C utilă pentru fabricarea detergenților biodegradabili, rezultată prin fracționarea motorinei DAV_1 Teleajen, cu un randament de separare de 75%.

În vederea găsirii direcțiilor de utilizare ale deparafinatelor s-au studiat comparativ principalele proprietăți ale acestora față de materiile prime din care provin (tabela 2).

Se constată că deparafinatele obținute după aductarea cu uree a *n*-parafinelor au densitatea, indicele de refracție, vîscozitatea, punctul de inflamabilitate și distilarea STAS practic neschimbată față de materia primă. Punctele de congelare scad cu 36÷60°C și chiar mai mult. Indicele Diesel scade cu 11,5÷14,5 unități față de produsul supus deparafinării.

În același scop al valorificării deparafinatelor s-au determinat proprietățile materiei prime ale concentratului de *n*-parafine separat prin fracționare și a deparafinatului concentratului, după care s-au determinat proprietățile amestecului deparafinatului concentratului cu reziduu (tabela 3).

Prin amestecarea deparafinatului cu reziduu se constată că proprietățile lui se apropie foarte mult de proprietățile materiei prime. Se observă o ușoară creștere cu 3°C a punctului de tulburare, cu 4°C a punctului de congelare, cu 7°C a punctului de inflamabilitate și o scădere de circa 7,5 unități a indicelui Diesel, restul proprietăților rămîn practic neschimbate. Deci, produsele rezultate la deparafinare pot fi folosite drept combustibili lichizi obișnuiți, cu utilizări speciale datorită punctelor de congelare scăzute sau la realizarea altor amestecuri utile.

Concluzii

Metoda elaborată [13] a fost aplicată cu succes la determinarea conținutului total și a distribuției *n*-parafinelor prezente în petrolurile lampante și în motorinele din R.S. România.

ela 1

ÎN PETROLURI LAMPANTE ȘI MOTORINE DIN R. S. ROMÂNIA, % g

nC_{19}	nC_{20}	nC_{21}	nC_{22}	nC_{23}	nC_{24}	nC_{25}	nC_{26}	nC_{27}	nC_{28}	nC_{29}	C_{11}—C_{15}	C_{15}—C_{22}	TOTAL
0,03	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	23,70	3,12	26,13
0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22,72	3,13	26,85
0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20,63	4,11	25,41
0,04	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	22,02	3,47	26,13
0,43	0,25	0,14	0,08	—	—	—	—	—	—	—	18,13	7,58	24,93
0,44	0,22	0,12	0,05	0,04	—	—	—	—	—	—	20,22	8,51	29,41
0,95	0,46	0,23	0,09	—	—	—	—	—	—	—	19,12	10,99	29,60
0,60	0,31	0,16	0,07	0,04	—	—	—	—	—	—	19,15	9,01	27,98
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20,61	9,73	26,24
0,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,91	7,39	25,26
0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,53	6,62	24,51
0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,99	7,93	25,34
0,77	0,53	0,37	0,23	0,14	0,09	—	—	—	—	—	12,29	8,46	20,15
1,41	0,95	0,59	0,31	0,17	0,09	—	—	—	—	—	13,00	12,63	24,35
1,09	0,74	0,48	0,27	0,15	0,09	—	—	—	—	—	12,65	10,55	22,24
1,39	1,15	0,89	0,69	0,46	0,30	0,18	0,08	—	—	—	11,24	12,49	23,04
1,83	1,54	1,27	0,95	0,68	0,43	0,23	0,10	—	—	—	12,93	15,38	27,58
1,61	1,35	1,08	0,82	0,57	0,36	0,20	0,09	—	—	—	12,08	13,95	25,31
1,61	1,39	1,17	0,90	0,71	0,49	0,42	0,19	0,11	0,04	—	6,30	13,03	19,56
1,71	1,51	1,26	0,98	0,76	0,52	0,39	0,21	0,14	0,05	0,02	5,78	13,99	20,00
1,90	1,55	1,25	1,02	0,71	0,50	0,30	0,11	0,04	0,02	—	5,41	15,27	20,45
1,74	1,48	1,22	0,99	0,72	0,50	0,37	0,17	0,09	0,03	0,02	5,83	14,11	20,00

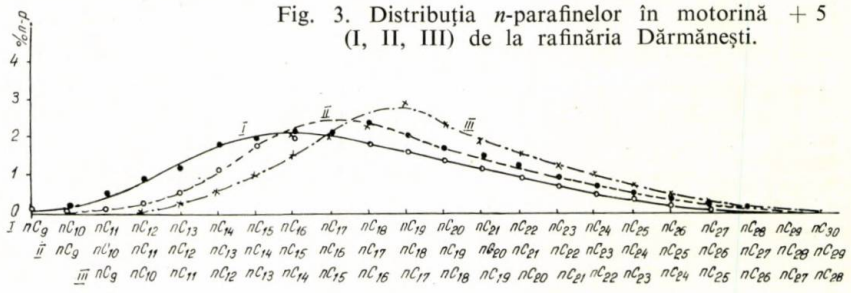


Fig. 3. Distribuția *n*-parafinelor în motorină + 5 (I, II, III) de la rafinăria Dărmănești.

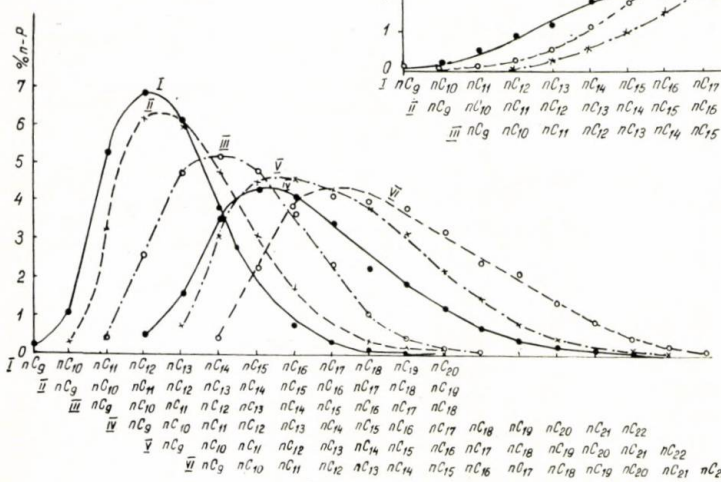


Fig. 1. Distribuția *n*-parafinelor în petrolul DAV_2 (I, II, III) și în motorină specială DAV_2 (IV, V, VI) de la rafinăria Teleajen.

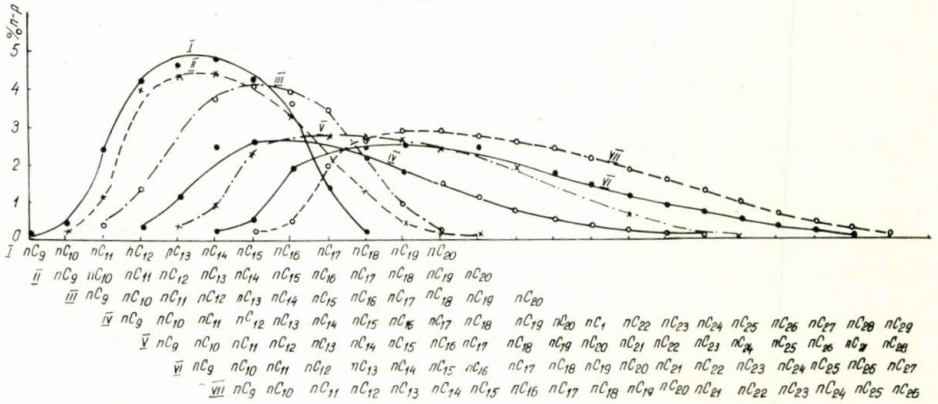


Fig. 2. Distribuția *n*-parafinelor în petrolul DA (I, II, III), în amestecul petrol – motorină (IV, V) și în motorină hidrofinată (VI, VII), de la Combinatul petrochimic Pitești.

Tabela 2

PROPRIETĂȚILE MATERIILOR PRIME ȘI A DEPARAFINATELOR OBȚINUTE.

Determinarea / Proba	Rafinăria Teleajen				Combinatul Petrochimic Pitești						Rafinăria Dărmănești	
	petrol DAV_2		motorină specială DAV_1		petrol DA		petrol + motorină		motorină hidrofinată		motorină + 5	
	materie primă	deparafinat	materie primă	deparafinat	materie primă	deparafinat	materie primă	deparafinat	materie primă	deparafinat	materie primă	deparafinat
Densitate d_{15}^{15}	0,797	0,819	0,809	0,825	0,810	0,825	0,821	0,835	0,823	0,840	0,856	0,879
Indice de refracție n_D^{20}	1,4413	1,4488	1,4498	1,4521	1,4492	1,4582	1,4555	1,4625	1,4565	1,4575	1,4770	1,4899
Viscozitate cst 20°C	2,23	2,28	2,69	3,20	2,83	2,93	3,29	3,49	4,39	4,89	5,79	6,49
Cifra de brom gr. Br_2/100 gr.	0,15	0,19	0,47	0,58	0,65	0,76	0,42	0,58	0,38	0,42	1,88	2,03
Aromate %	7	11	6	8	8	10	8	10	18	22	18	24
Punct de inflamabilitate M.P. °C	62	62	62	63	57	74	71	70	75	73	72	71
Punct de tulburare °C	—37	—80										
Punct de congelare °C			—18	—55	—20	—74	—19	—55	—5	—60	+1	—58
				curge	curge			curge		curge		
Indice Diesel			67,0	52,5	70	55,7	65,2	50,1	63	51,5	52,1	39
Sulf %	0,033	0,044	0,120	0,130	—	—	0,025	0,031	—	—	0,25	0,29
Factor de caracterizare PI	12,00	11,70	10,90	10,70	12,00	11,70	11,90	11,70	12,00	11,80	11,70	11,40
Distilare STAS	174	177	175	180	196	196	186	187	199	197	192	201
10 cm³	187	188	192	195	216	212	203	203	218	214	234	284
20 cm³	194	193	218	220	222	217	211	210	227	225	246	246
30 cm³	201	198	228	230	227	223	221	219	236	235	260	259
40 cm³	207	202	242	245	232	229	231	229	250	246	272	269
50 cm³	213	210	252	253	237	235	243	239	263	262	282	281
60 cm³	219	218	264	265	243	241	255	252	280	277	294	292
70 cm³	227	227	282	283	250	247	271	268	293	294	308	307
80 cm³	237	237	298	299	258	256	286	284	314	308	322	320
90 cm³	251	254	318	322	267	266	310	308	338	334	345	347
P F	279	278	340	347	279	288	355	357	358	367	390	388

Tabela 3

PROPRIETĂȚILE MATERIEI PRIME *A*, ALE CONCENTRATULUI DE *n*-PARAFINE *B*, ALE REZIDUULUI *C*, ALE DEPARAFINATULUI CONCENTRATULUI *D* ȘI ALE AMESTECULUI DEPARAFINATULUI CONCENTRATULUI DE *n*-PARAFINE CU REZIDUU.

Determinarea	*A*	*B*	*C*	*D*	Amestec *C* + *D*
Densitate d_{15}^{15}	0,8101	0,8024	0,8344	0,8194	0,8241
Indice de refracție n_D^{20}	1,4490	1,4448	1,4621	1,4533	1,4550
Vîscozitate 20°C	2,71	2,11	7,51	2,19	2,89
Cifră de brom gBr_2/ 100 gr	1,1	0,7	1,3	1,8	1,1
Aromate %	13,5	12,0	—	17,0	18,5
Punct de congelare °C	—20	—40 curge	+4	—40 curge	—16
Punct de tulburare °C	—13	—	—	—	—10
Punct de inflamabilitate M.P.°C.	56	57	137	57	63
Indice Diesel	70,7	70,1	71,3	59,2	63,2
Distilare STAS PI	168	175	286	170	176
5 cm^3	183	184	296	181	186
10 cm^3	199	191	298	190	195
20 cm^3	208	198	301	197	206
30 cm^3	219	206	303	204	218
40 cm^3	230	214	305	211	230
50 cm^3	242	221	307	220	243
60 cm^3	255	230	310	227	257
70 cm^3	268	236	315	236	273
80 cm^3	285	246	322	245	290
90 cm^3	306	255	332	255	310
95 cm^3	320	262	345	262	324
PF	332	268	354	268	330

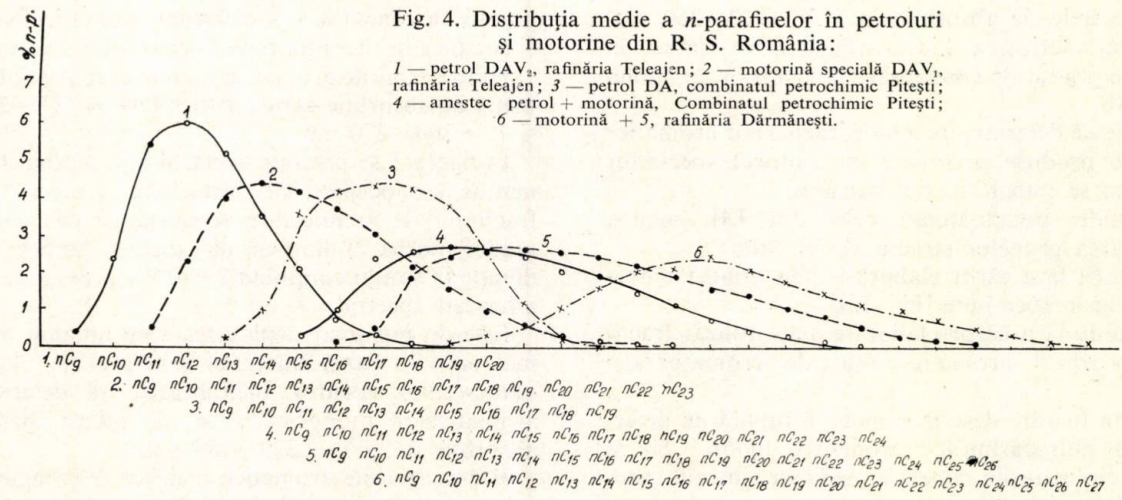


Fig. 4. Distribuția medie a *n*-parafinelor în petroluri și motorine din R. S. România:
1 — petrol DAV_2, rafinăria Teleajen; *2* — motorină specială DAV_1, rafinăria Teleajen; *3* — petrol DA, combinatul petrochimic Pitești; *4* — amestec petrol + motorină, Combinatul petrochimic Pitești; *6* — motorină + *5*, rafinăria Dărmănești.

S-a stabilit că petrolurile și motorinele din R.S. România constituie surse bogate de *n*-parafine utilizabile atît la obținerea detergenților biodegradabili, cît și a drojdiei furajere.

S-au studiat proprietățile deparafinatului comparativ cu ale materiei prime supuse deparafinării, stabilindu-se posibilitatea utilizării acestuia drept combustibil lichid ca atare, sau pentru obținerea unor amestecuri cu proprietăți asemănătoare materiei prime.

Bibliografie

1. Vîntu, V., Dinulescu, I., Irimescu, I. și Popovici, A. Studii și cercetări de chimie nr. 1—2 Tomul II, 1954.
2. Vasilescu, I. și Focșa, C., Petrol și gaze, nr. 1, 1965, p. 488.
3. Vlădeanu, A., Petrol și gaze, nr. 1, 1959, p. 28.
4. Frehden, O. și Lăzărescu, G., Rev. Chim. nr. 7—12, 1962, p. 491.
5. Stejaru, D. și Popescu, R. Rev. Chim. **20**, nr. 10, 1969, p. 585.
6. Von Harry Schlief și Leibnitz, E., Chem. Techn. **6**, 1958, p. 345.
7. Mitrofanov, M. G., Bereziuc, F. A., Caraibog, E. V., Selemenev, A. I. și Meșceriacov, G. G., Himia i tehnologhia topliv i masel, nr. 2, 1968, p. 14.
8. Nicolaeva, V. G., Zverena, E. V., Zimina, K. I. și Popova, E. M., Himia i tehnologhia topliv i masel, nr. 3, 1956, p. 11.
9. Gurevici, I. L., ven-Cijen Ian., Scerbacova, V. A. Himia i tehnologhia topliv i masel, nr. 8, 1957, p. 56.
10. Rudacova, N. I., Cernojucov, H. I., Himia i tehnologhia topliv i masel, nr. 1, 1972, p. 15.
11. Postnov, V. V., Gofarova, N. A., Serikov, J. S., Nsuruzov, M. H. și Malenko, E. V., Himia i tehnologhia topliv i masel, nr. 4, 1972, p. 15.
12. Kuzmin, S. T. și Cernojucov, N. I., Himia i tehnologhia topliv i masel, nr. 10, 1958, p. 12.
13. Georgescu, M., Iordache, I., Lipkovics, R., și Neagoe, M., „Determinarea *n*-parafinelor din petroluri și motorine prin aductare cu uree și cromatografiere-I".

* * *

NICOLAE MOȘESCU

Determinarea hidrocarburilor aromatice din uleiuri cu ajutorul spectrelor electronice

D.C. 543.42.062

A direct method for the determination of aromatic hydrocarbons from medium oils has been worked out by using the peculiarities of the UV electronic spectra (200—350 nm). The absorption coefficients have been established by means of the fractions of monocyclic, bicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons chromatographically separated from oils of different origins (naphtenic, paraffinic, asphaltous). The errors of the method range within the normal limits of a spectrophotometric method. The method can be used as a rapid control method as well as for investigating the structure of aromatic hydrocarbons in medium oils.

Conținutul în hidrocarburi aromatice este o caracteristică mult studiată în legătură cu stabilitatea și comportarea uleiurilor minerale.

Metodele cele mai des întrebuințate pentru determinarea conținutului global sau pentru repartiția pe cicluri a hidrocarburilor aromatice sînt metodele cromatografice. Cele mai multe dintre acestea utilizează spectrele de absorbție în U.V. (200—350 nm) pentru caracterizarea hidrocarburilor aromatice în funcție de gradul de condensare a ciclurilor în moleculă [1, 8].

Metodele de determinare a hidrocarburilor aromatice din unele produse petroliere cu ajutorul spectrelor electronice se împart în trei categorii:

1. Metode asemănătoare celei din I.R. pentru determinarea grupelor structurale [9, 10];
2. Metode la a căror elaborare s-au utilizat hidrocarburile aromatice pure [11—13];
3. Metode la a căror elaborare s-au utilizat fracții de hidrocarburi aromatice separate cromatografic [14—16].

Prezenta lucrare descrie o metodă rapidă de determinare a hidrocarburilor aromatice mono-, bi- și triciclice din uleiurile minerale medii cu ajutorul spectrelor electronice, tehnică ce se încadrează în categoria a treia a metodelor amintite.

Față de metodele existente în literatură, care se aplicau produselor petroliere cu puncte de fierbere de pînă la circa 300°C, metoda elaborată utilizează alte benzi analitice și acoperă o arie mai largă de aplicare.

Metoda se bazează pe determinarea coeficienților de extincție a fracțiunilor respective de hidrocarburi aromatice (mono-, bi- și triciclice) separate pe cale cromatografică din uleiurile minerale medii.

Spectrele hidrocarburilor aromatice

În ceea ce privește caracteristicile spectrelor hidrocarburilor aromatice (coeficienți de absorbție, benzi de absorbție caracteristice, efecte datorate conjugării cromoforilor etc.) acestea sînt cunoscute de mult, dar o sistematizare concretă pentru evaluarea hidrocarburilor aromatice din uleiuri a apărut relativ tîrziu. Astfel în U.V. (200—350 nm) hidrocarburile aromatice prezintă benzi de absorbție caracteristice în timp ce hidrocarburile saturate nu absorb [17—19]. Numărul și poziția benzilor de absorbție depind de gradul de condensare a ciclurilor aromatice. Numărul și poziția substituenților modifică poziția acestor benzi.

Hidrocarburile aromatice monociclice prezintă două benzi de absorbție caracteristice la $\lambda = 195—215$ nm și $\lambda = 260—270$ nm.

În figura 1 se prezintă spectrul hidrocarburilor aromatice monociclice ale benzenului (curba *1*) și al fracțiunii de monociclice separată pe cale cromatografică (curba *2*) dintr-un ulei mediu. Ambele au fost diluate în soluții conținînd $2 \cdot 10^{-2}$ g aromatice 100 ml *n*-heptan spectral.

Este de remarcat deplasarea spre lungimi de undă mai mari în cazul fracțiunii separate din ulei (efect batocromic). Pentru identificarea și determinarea aromaticelor monociclice se va utiliza banda de absorbție de la $\lambda = 270—280$ nm.

Hidrocarburile aromatice biciclice se caracterizează prin prezența a două benzi de absorbție intense la $\lambda = 225$ nm și $\lambda = 280$ nm.

În figura 2 se prezintă spectrele unor hidrocarburi aromatice biciclice de diverse concentrații în *n*-heptan, și anume: curba 1 este spectrul naftalinei la concentrația de $2 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml, iar curba 3 reprezintă spectrul fracțiunii aromatice biciclice separate cromatografic din ulei. Curbele 2 și 4 reprezintă spectrul naftalinei și respectiv al fracțiunii biciclice la concentrații de $2 \cdot 10^{-4}$ g/100 ml. Trei observații sînt de făcut în privința spectrelor hidrocarburilor aromatice biciclice. În primul rînd absorbția lor este mult mai puternică, ceea ce impune o diluare de zece ori mai mare decît în cazul monociclicelor. În al doilea rînd au o bandă de absorbție la $\lambda = 270—280$ nm care se suprapune peste banda aromaticelor monociclice. În al treilea rînd ele prezintă o bandă foarte intensă și

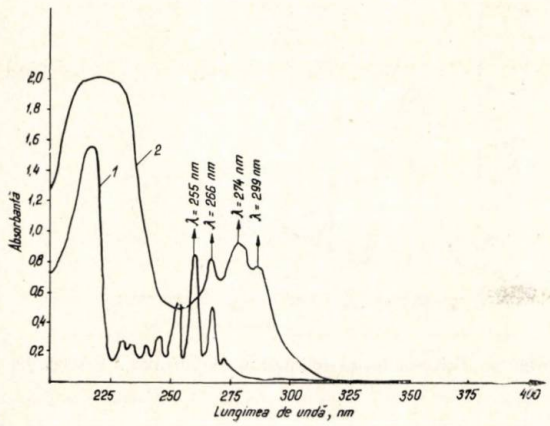


Fig. 1. Spectrele electronice ale hidrocarburilor aromatice monociclice:
1 — benzen C = $2 \cdot 10^{-2}$ g/100 ml, *n*-h ptan; *2* — fracțiunea separată cromatografic, C = $2—10^{-2}$ g/100 ml, *n*-heptan.

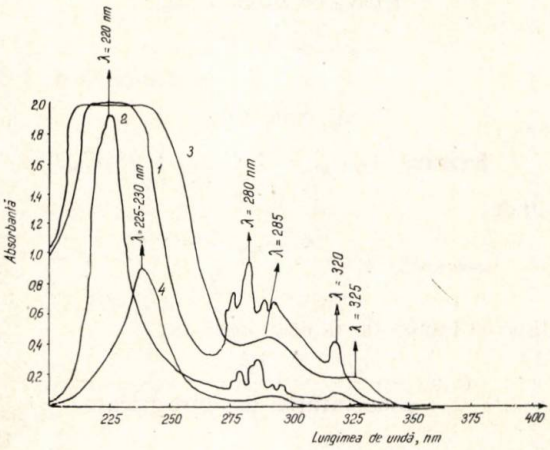


Fig. 2. Spectrele electronice ale hidrocarburilor aromatice biciclice:
1 — naftalină C = $2 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml, *n*-heptan; *2* — fracțiunea separată cromatografic, C = $2 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml, *n*-heptan; C = $2 \cdot 10^{-4}$ g/100 ml, *n*-heptan; *3* — naftalină C = $2 \cdot 10^{-4}$ g/100 ml, *n*-heptan; *4* — fracțiunea separată cromatografic

neinterferată la λ = 220 nm pentru naftalină și respectiv 230 nm pentru fracțiunea biciclică separată din ulei (efect batocromic). Această bandă devine utilizabilă calitativ și cantitativ numai la diluții avansate.

Hidrocarburile aromatice triciclice sînt caracterizate printr-o bandă de absorbție puternică la λ = = 255 nm și o scădere a absorbției în domeniul lungimilor de undă mari.

În figura 3 se prezintă spectrele hidrocarburilor aromatice triciclice condensate, în concentrații de $2 \cdot 10^{-4}$ g/100 ml în *n*-heptan, și anume curba 1 reprezintă spectrul fenantrenului, iar curba 2 spectrul fracțiunii triciclice separate dintr-un ulei mediu. Pentru identificarea și determinarea hidrocarburilor aromatice triciclice se va utiliza banda de la λ = = 255 nm.

Spectrele hidrocarburilor aromatice pure și ale fracțiunilor separate cromatografic au fost obținute cu spectrofotometrul SP-800 D Unicam. Spectrele au fost înregistrate în soluții de $2 \cdot 10^{-2}$—$2 \cdot 10^{-4}$ g/100 ml în *n*-heptan, utilizînd cuve de cuarț de 1 cm grosime a stratului.

Pentru obținerea fracțiunilor aromatice monociclice, biciclice și triciclice s-a folosit cromatografia de eluție ca metodă de separare și Al_2O_3 ca absorbant. Ca eluenți au fost folosiți: eterul de petrol, benzenul, alcoolul etilic.

Fracțiunilor obținute li s-au înregistrat spectrele în U.V. și pentru stabilirea coeficienților de absorbție s-au folosit spectrele fracțiilor pure.

Descrierea metodei

Determinările cantitative executate cu ajutorul metodelor optice bazate pe absorbția energiei radiante la diferite lungimi de undă se bazează pe legea Lambert-Beer:

$$A = KC\,l,$$

în care:

A este absorbanța care se citește direct pe spectru;
K — coeficientul de extincție;
C — concentrația substanței de determinat;
l — grosimea stratului absorbant.

În esență stabilirea unei metode cantitative, bazată pe absorbția luminii, constă în determinarea coeficienților *K* pentru lungimea de undă respectivă, ceea ce se face măsurînd pe *A* pentru soluții de concentrație *C* cunoscută și utilizînd relația de mai sus. Cunoscînd pe *K* și măsurînd pe *A* se obține pentru concentrație:

$$C = \frac{A}{K\,l}$$

Pentru determinarea coeficienților de absorbție ai celor trei tipuri de hidrocarburi aromatice s-au utilizat fracțiunile pure separate dintr-un număr de uleiuri medii, precum și un amestec de aromatice monociclice, biciclice și triciclice. Valorile coeficienților sînt trecute în tabela 1, alături de valorile pentru benzen, naftalină și fenantren. Se înțelege că fracțiunile aromatice separate din ulei au coeficienți mai mici decît benzenul, naftalina și fenantrenul, deoarece substituenții acționează ca un diluant.

În rezumat, valorile coeficienților de absorbție care au fost utilizați în analizele cantitative efectuate în această lucrare sînt trecute în tabela 2.

Pentru măsurarea absorbantei s-a utilizat metoda liniei de bază, ilustrată în figura 4 unde se prezintă spectrul de absorbție în U.V. al unui ulei mediu înregistrat direct la concentrația de 10^{-4} g/100 ml *n*-heptan spectral.

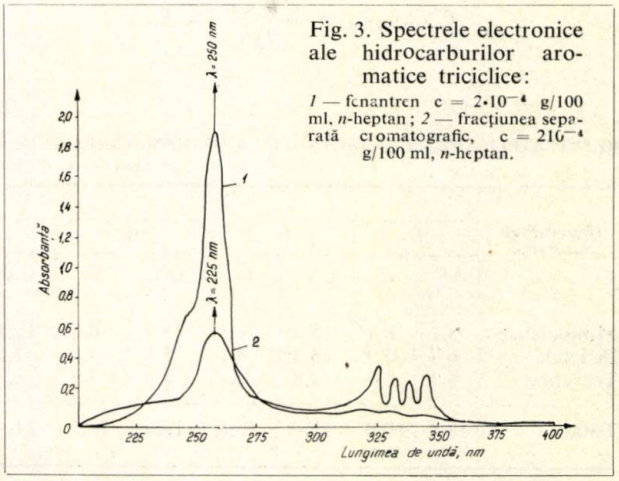


Fig. 3. Spectrele electronice ale hidrocarburilor aromatice triciclice:
1 — fenantren c = $2 \cdot 10^{-4}$ g/100 ml, *n*-heptan; *2* — fracțiunea separată cromatografic, c = $2 \cdot 10^{-4}$ g/100 ml, *n*-heptan.

Tabela 1

COEFICIENȚII DE ABSORBȚIE AI HIDROCARBURILOR AROMATICE PURE ȘI SEPARATE CROMATOGRAFIC DIN ULEIURILE MINERALE MEDII

Tipul hidrocarburii aromatice	Proveniența	Coeficient de absorbție [g^{-1} cm^{+2}]		
		λ = 230nm	λ = 255 nm	λ = 270—280 nm
Monociclice	benzen	—	—	41
	ulei 1	—	—	8,5
	ulei 2	—	—	9,0
	ulei 3	—	—	9,0
	amestec	—	—	9,0
Biciclice	naftalină	8930	—	320
	ulei 1	1800	—	90
	ulei 2	1850	—	95
	ulei 3	1850	—	100
	amestec	1850	—	95
Triciclice	fenantren	—	8500	—
	ulei 1	—	790	—
	ulei 2	—	750	—
	ulei 3	—	780	—
	amestec	—	750	—

Tabela 2

VALORILE COEFICIENȚILOR DE ABSORBȚIE UTILIZATE PENTRU DETERMINAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE DIN ULEIURILE MEDII

Hidrocarburi aromatice	Coeficient de absorbție [g^{-1} cm^{+2}]		
	λ = 230 nm	λ = 255 nm	λ = 270—280 nm
Monociclice	—	—	9,0
Biciclice	1850	—	95
Triciclice	—	750	—

Ținîndu-se seama de cele de mai sus ecuațiile pentru calcularea concentrațiilor de hidrocarburi aromatice monociclice, biciclice, triciclice, sînt:

$$C\%_{\text{biciclice}} = \frac{A_{230\text{nm}}}{1850} \times F \quad \text{pentru cuve de 1 cm.}$$

$$C\%_{\text{triciclice}} = \frac{A_{255\text{nm}}}{750} \times F$$

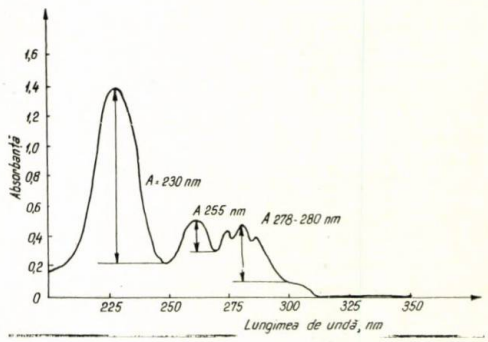


Fig. 4. Tehnica liniei de bază în măsurarea absorbanței

Pentru hidrocarburile monociclice trebuie să se țină seama că la = 278—280 nm absorb și aromaticele biciclice. În acest fel:

$$A_{280\text{ nm}} = A_{\text{mono}} + A_{\text{bi}}$$

$$A_{\text{mono}} = 9 \times C_{\text{mono}}$$

pentru cuva de 1 cm.

$$A_{\text{bi}} = 95 \times C_{\text{bi}}$$

Rezultă $A_{280\text{ nm}} = 9\ C_{\text{mono}} + 95\ C_{\text{bi}}$

de unde:

$$C_{\text{monociclice}\ \%} = \frac{A_{280\text{ nm}} - 95 \times C_{\text{bi}}}{9} \times F$$

unde F = factor de diluție, egal cu:

$$F = \frac{100}{\text{concentrația de înregistrare}}$$

Rezultate și discuții

Cu valorile obținute pentru coeficienții de absorbție s-au analizat o serie de uleiuri minerale medii. Bineînțeles că performanțele metodei cu ajutorul spectrelor electronice în U.V. pot fi apreciate în primul rînd comparînd datele obținute cu cele rezultate pe cale cromatografică, după cum se poate vedea din tabela 3.

Repetabilitatea rezultatelor este foarte bună după cum se poate vedea din tabela 4.

În continuare se prezintă analiza statistică a datelor experimentale, calculîndu-se abaterea standard, coeficientul de variație și abaterea medie.

Valorile obținute pentru abaterea standard, coeficientul de variație și abaterea medie (0,12; 0,55; 0,04)

Tabela 3

REZULTATELE ANALITICE OBȚINUTE LA DETERMINAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE PRIN METODELE SPECTRELOR ELECTRONICE ȘI CROMATOGRAFICE (COMBINATĂ CU SPECTRELE U.V.)

Hidrocarburi aromatice	Uleiuri % gr.															
	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
	U.V.	C	U.V.	C	U.V.	C	U.V.	C	U.V.	C	U.V.	C	U.V.	C	U.V.	C
Monociclice	8,7	8,4	5,6	4,8	6,9	6,5	10,1	9,8	5,9	6,1	9,3	9,2	8,7	8,9	10,7	10,5
Biciclice	6,7	6,9	4,3	4,1	5,1	4,9	7,5	7,6	4,2	4,0	6,8	7,0	5,7	5,6	8,3	8,4
Triciclice	3,4	3,7	2,8	2,7	3,8	3,9	3,8	3,9	2,8	2,7	3,7	3,5	3,2	3,3	4,1	4,3
Total	18,8	19,0	13,7	13,6	15,8	15,3	21,4	21,3	12,9	12,8	19,8	19,7	17,6	17,8	23,1	23,2

Tabela 4

REPETABILITATEA REZULTATELOR LA DETERMINĂRILE CU AJUTORUL SPECTRELOR ELECTRONICE

Uleiuri medii	Conținut de aromatice din uleiuri, %									
1	18,8	18,6	18,9	19,0	19,1	18,7	18,9	18,7	18,8	19,3
2	15,8	16,1	16,2	15,6	15,4	15,3	15,2	16,1	16,3	15,9
3	21,4	21,7	21,8	21,9	20,9	20,8	21,6	21,5	21,4	21,7
4	12,9	13,1	13,0	13,2	13,1	12,8	12,8	12,9	13,1	13,3
5	23,1	23,5	23,7	23,8	23,4	23,8	23,4	23,2	23,7	23,8

Tabela 5

ANALIZA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE DUPĂ METODA PROPUSĂ ÎN ACEASTĂ LUCRARE

Numărul determinării, N	Y_i, % gr. aromatice din ulei	$Y_i - m$	$(Y_i - m)^2$	Rezultate
1	21,4	−0,07	0,005	$m = \frac{1}{10}\sum_{i=1}^{10} Y_i$ $\quad m = 21{,}47$
2	21,7	+0,23	0,053	
3	21,8	+0,33	0,110	$\sigma = S = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{10}(Y_i - m)^2}$ $\quad S = \frac{1{,}11}{9}$
4	21,9	+0,43	0,185	
5	20,9	−0,57	0,325	$S = 0{,}12$ abaterea standard
6	20,8	−0,67	0,449	$\sigma\% = \frac{100S}{m}$ $\quad \sigma\% = 0{,}55$ coeficientul de variație
7	21,6	+0,13	0,017	
8	21,5	+0,03	0,001	
9	21,4	−0,07	0,005	$S_m = \frac{S}{\sqrt{N}}$; $S_m = 0{,}04$ abaterea medie
10	21,7	+0,23	0,053	$Y = (21{,}47 \pm 0{,}3)\%$ intervalul de încredere

Tabela 6

ANALIZA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE DUPĂ METODA SPECTRELOR ELECTRONICE ALE HIDROCARBURILOR AROMATICE PURE

Numărul determinării, N	Y_i, % gr. aromatice din ulei	$Y_i - m$	$(Y_i - m)^2$	Rezultate
1	21,5	−0,01	0,0001	$m = \frac{1}{10}\sum_{i=1}^{10} Y_i$ $\quad m = 21{,}51$
2	21,8	+0,29	0,0841	
3	21,9	+0,39	0,1521	$\sigma = S = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{10}(Y_i - m)^2}$ $\quad S = \frac{1{,}18}{9}$
4	21,9	+0,39	0,1521	
5	20,8	−0,71	0,5041	$S = 0{,}13$ abaterea standard
6	20,8	−0,71	0,5041	$\sigma\% = \frac{100\,S}{m}$ $\quad \sigma\% = 0{,}54$ coeficientul de variație
7	21,5	−0,01	0,0001	
8	21,6	+0,09	0,0081	
9	21,5	−0,01	0,0001	$S_m = \frac{S}{\sqrt{N}}$; $S_m = 0{,}04$ abaterea medie
10	21,8	+0,29	0,0841	$Y = (21{,}51 \pm 0{,}3)$ % intervalul de încredere

se încadrează în valorile normale pentru metodele spectrofotometrice (tabelele 5,6).

Rezultatele obținute prin această metodă sînt comparate cu rezultatele găsite, utilizîndu-se metoda etalonată cu spectrele hidrocarburilor aromatice pure [20] — tabela 7. Rezultatele sînt satisfăcătoare.

Față de toate metodele amintite metoda elaborată prezintă următoarele avantaje:

— analizele efectuate conform metodei propuse durează mai puțin și permit obținerea unor rezultate,

Tabela 7

REZULTATELE ANALITICE OBȚINUTE LA DETERMINAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE (mono-, bi-, triciclice) PRIN CELE DOUĂ VARIANTE DE ABSORBȚIE ÎN U.V.

Probe, ulei mediu	Hidrocarburi monociclice				Hidrocarburi biciclice				Hidrocarburi triciclice			
	metoda de determinare		diferențe		metode de determinare		diferențe		metoda de determinare		diferențe	
	I, % gr.	II, % gr.	% gr.	%	I, % gr.	II, % gr.	% gr.	%	I, % gr.	II, % gr.	% gr.	%
U — 1	6,14	6,15	+0,01	0,15	5,20	5,10	−0,10	−1,93	2,20	2,282	+0,082	+3,73
U — 2	5,28	5,20	+0,08	+1,5	4,90	4,68	−0,22	−4,5	0,60	0,547	−0,053	−2,33
U — 3	5,80	5,88	+0,08	+1,38	4,30	4,10	−0,2	−4,65	1,60	1,569	−0,031	−1,94
U — 4	7,20	7,40	+0,20	+2,78	6,00	5,70	−0,3	−5,0	2,80	2,772	−0,028	−0,715
U — 5	8,20	8,22	−0,02	+0,25	5,60	5,46	−0,14	−5,0	3,00	2,95	−0,05	−1,67
U — 6	6,40	6,80	+0,4	+6,25	5,00	4,96	−0,04	−1,97	2,00	2,03	+0,03	+1,50
U — 7	7,80	7,60	−0,2	+2,58	5,40	5,30	−0,10	−1,88	2,40	2,410	+0,01	+0,415
U — 8	7,80	7,70	−0,1	+1,28	5,50	5,38	−0,12	−2,28	2,40	2,378	−0,022	−0,835

I. — Metode de determinare a hidrocarburilor aromatice mono-, bi- și triciclice etalonată cu ajutorul fracțiunilor separate cromatografic.
II. — Metodă de determinare a hidrocarburilor aromatice mono-bi- și triciclice etalonată cu ajutorul hidrocarburilor aromatice pure.

după părerea autorului, mai sigure decît prin metoda cu hidrocarburi pure, datorită faptului că etalonarea pentru o serie de analize se face cu hidrocarburi apropiate ca structură de cele din ulei;

— analiza implică o simplă diluare, urmată de înregistrare și calcul;

— materialul din care sînt construite cuvele de absorbție (cuarț) elimină orice precauții în legătură cu natura probei (acidă, bazică, umedă, uscată);

— există posibilitatea de a compara două uleiuri direct pe spectrofotometru, ceea ce face imposibilă greșala de a afirma că un ulei este mai bogat în aromatice decît altul, chiar la diferențe foarte mici de concentrație.

Tabela 8

COEFICIENȚII DE ABSORBȚIE AI HIDROCARBURILOR AROMATICE SEPARATE DIN ȚIȚEIURI DE NATURĂ DIFERITĂ

Ulei	Țiței de proveniență	Hidrocarburi aromatice	Coeficienții de absorbție $[g^{-1} \cdot cm^{+2}]$		
			λ = 230 nm	λ = 255 nm	λ = 280 nm
1	Naftenic	monociclice	1850	750	9,0
		biciclice			95
		triciclice			
2	Parafinos	monociclice	2100	1000	13
		biciclice			130
		triciclice			
3	Asfaltos	monociclice	1950	900	12
		biciclice			108
		triciclice			

Se înțelege că în cadrul uleiurilor provenite din țițeiuri diferite este necesar să se determine coeficienții de absorbție respectivi pe fracțiunile separate pe cale cromatografică. Astfel, în tabela 8 se prezintă coeficienții de absorbție pentru uleiuri medii provenite din țițeiuri de natură naftenică, parafinoasă și asfaltoasă.

Concluzii

Utilizîndu-se particularitățile spectrelor electronice în U.V. (200—350 nm) a fost pusă la punct o metodă directă de determinare a hidrocarburilor aromatice din uleiurile medii.

Erorile metodei se încadrează în limitele normale ale unei metode spectrofotometrice (abaterea standard 0,12, coeficient de variație 0,55, abaterea medie 0,04).

Principalele avantaje sînt durata mică de lucru și repetabilitatea rezultatelor.

Metoda poate fi utilizată atît ca o metodă rapidă de control, cît și pentru investigarea structurii hidrocarburilor aromatice din uleiurile medii.

Bibliografie

1. Siryuk, A. G. și Zimina, K. I., Neftehimia **4**, nr. 3, 1964, p. 501.
2. Joergen, Lam și Arne Berg, J. Chromatog, **20**, nr. 1, 1965, p. 168.
3. Snyder, L. R., Anal Chem, **37**, nr. 6, 1965, p. 713.
4. Snyder, L. R. și Roth, W., Anal Chem. **36**, nr. 1, 1964, p. 128.
5. Teodorescu, V., Moșescu, N. și Georgescu, S., Petrol și gaze, **20**, nr. 11, 1969, p. 818.
6. Siryuk, A. G. și Zimina, K. I., Himia, tehnologia topliv, masel, nr. 2, 1963, p. 52.
7. Kusakov, M. M., Neftehimia, **8**, nr. 1, 1968, p. 3.
8. Stejaru, D., Popescu, R. și Moșescu, N., Revista de chimie, **20**, nr. 12. 1969, p. 765.
9. Fischer, K., Brandes, G. și Gohdes, W., Pharm. Ind. **19**, 1957, p. 293.
10. Muntean, L., și Moșescu, N., Chimie Analitică **1**, nr. 4, 1971, p. 237.
11. Balint, T., Acta Chim. hung., **15**, 1958, p. 139.
12. Przybylski, Z., Wissech, Z. și Schiller, Fr., Univ. Jena Math-nat-Reibe, **14**, 1956, p. 237.
13. Siryuk, A. G. și Zimina, K. I., Himia, tehnologia topliv, masel, **2**, 1962, p. 52.
14. Balint, T., Acta Chim. hung., **35**, 1963, p. 391.
15. Muntean, I., Moșescu, N., Popescu, R. și Stejaru, D. Al 39-lea Congres internațional de Chimie Industrială, București, 1971 **1** p. 6/62—6/66.
16. Moșescu, N., Kalmuțchi, G. și Stejaru, D., Simpozion— metode moderne de analiză în prelucrarea țițeiului și petrochimie Ploiești, 1973 (în curs de apariție).
17. Siryuk, A. G., și Zimina, K. I., Himia i tehnologia topliv, masel, nr. 5, 1962, p. 23.
18. Jaffe, H. H. și Orchin, M., Theory and applications of U.V. spectroscopy John Wiley and Sons ine. 1964.
19. * * * Rao CNR, U.V. and visible spectroscopy, Butterworths, 1961.
20. Bumbea, I., Teză de doctorat, IPGG — București 1972.

* * *

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Nutriția și energia în viitor

Cele trei mari probleme cu care se confruntă omenirea în cea de-a doua jumătate a deceniului al optulea sînt: problema nutriției, a deșeurilor și a energiei, orice clasificare a acestora în ordinea importanței avînd un caracter arbitrar. Omenirea este pusă în situația de a găsi soluții corespunzătoare pentru soluționarea fiecăreia din aceste probleme în parte.
În rezolvarea acestor probleme sînt antrenați pe plan mondial sute de mii de cercetători de diferite specialități, economiști, activiști pe tărîm obștesc, oameni politici, organizații naționale și internaționale, precum și Organizația Națiunilor Unite. În momentul de față, cele trei probleme au luat dimensiuni prea mari pentru a fi minimalizate, ceea ce a dus la situația ca în mod practic fiecare popor, indiferent de stadiul de dezvoltare a propriei economii, să manifeste preocupări serioase în rezolvarea lor.
În acest cadru, industria chimică își poate aduce o contribuție nu lipsită de importanță. În continuare se expun în mod succint preocupările pe plan mondial pentru rezolvarea acestor probleme majore care frămîntă omenirea.

Problema nutriției.

Una dintre subramurile ingineriei chimice, bioingineria, a făcut în ultimii ani progrese importante.
În ultimă analiză, problema nutriției nu se referă la lipsa de alimente în general sau la cea de alimente bogate în hidrați de carbon în special, întrucît această criză nu există, industria chimică aducînd, mai ales în deceniul al șaptelea, o contribuție importantă în prevenirea acesteia prin dezvoltarea unei puternice industrii de îngrășăminte și de antidăunători menită să sporească considerabil randamentul de cereale. În prezent, omenirea trece printr-o penurie tot mai accentuată de proteine, necesarul acestora pentru o alimentație corectă fiind mai mare decît producția proteinelor convenționale (carne, pește, lapte și derivate etc.).
Proteinele convenționale se realizează în condiții naturale cu un consum foarte mare de produse vegetale. De altfel, exprimat în grame, consumul de hidrați de carbon pentru un gram de aliment proteic este următorul:

carne de vită	800—1 200 g
carne de pasăre	1 000—1 500 g
lapte	1 500—2 000 g

Aceste consumuri ridică în mod serios problema găsirii unor surse proteice mai economice. În prezent, omenirea se apropie cu pași rapizi de situația în care nu mai poate rămîne dependentă integral de agricultură în problema proteinelor, așa cum de peste un deceniu nu a mai rămas dependentă de firele naturale (bumbac, in, cînepă, lînă și mătase), pentru asigurarea îmbrăcămintei.
Pe plan mondial se manifestă tot mai vădit tendința de orientare pentru alimente obținute prin biosinteză. Pe această linie, în toate țările există în prezent numeroase materii prime, începînd cu cele valorificate ca materii prime energetice, cum sînt fracțiunile petroliere și gazele naturale, și terminînd cu o seria de deșeuri, al căror grad de valorificare este departe de a fi satisfăcător. După estimări recente, volumul anual al acestor deșeuri solide pe teritoriul Statelor Unite este următorul:

Deșeuri agricole	400 mil. t
Gunoi de grajd	200 mil. t
Gunoi menajer	150 mil. t
Deșeuri din prelucrarea lemnului	60 mil. t
Deșeuri industriale	45 mil. t
Deșeuri solide din instalațiile municipale de prelucrare a apelor reziduale	15 mil. t
Diverse deșeuri organice	70 mil. t

Este de remarcat faptul că, din totalul de 940 mil. t/an deșeuri solide ce rezultă pe teritoriul S.U.A., aproximativ 50%, respectiv o jumătate de miliard de tone, o constituie materialele celulozice. Este interesant de semnalat faptul că această estimare a fost făcută în S.U.A. nu de o organizație cu profil alimentar, ci de una cu profil energetic (Bureau of Mines), preocupată de găsirea unor resurse energetice. În nota de față aceste resurse sînt, privite însă, nu din punct de vedere termoenergetic, ci bioenergetic, respectiv ca materii prime pentru culturi de ființe monocelulare.
Obținerea de proteine din ființe monocelulare nu este pentru omenire o idee nouă. Drojdia din Torula a fost obținută prin fermentația aerobă a deșeurilor lemnoase și a fost folosită ca furaj în Germania încă din timpul primului război mondial. Recent, însă, s-a ajuns la concluzia că proteinele obținute din ființe monocelulare constituie unica sursă de proteine independente de agricultură.
Avantajele proteinelor obținute cu ajutorul ființelor monocelulare sînt următoarele:

— Producția de proteine nu depinde de producția agricolă sau de condițiile climatice, întrucît se realizează în fermentatoare industriale.

— Durata în care masa proteică se obține este mult mai redusă decît în cazul proteinelor convenționale.

— Prin experimentări genetice se poate îmbunătăți sensibil calitatea proteinelor obținute prin biosinteză, în comparație cu cele naturale.

— Producția de proteine nu este condiționată de existența unor terenuri agricole sau perioade de însoleiere.

Timpul în care masa proteică obținută prin biosinteză se dublează, în comparație cu proteinele convenționale este următorul:

— bacterii și drojdii 10—120 min
— mucegaiuri și alge 2—6 ore
— plante bogate în proteine 1—2 săptămîni
— găini 2—4 săptămîni
— porcine 4—6 săptămîni
— bovine 1—2 luni

Din cele prezentate rezultă că timpul de dublare a masei proteice, în cazul ființelor monocelulare, este de ordinul minutelor, el crește la ordinul zilelor în cazul plantelor bogate în proteine și la ordinul săptămînilor în cazul păsărilor și animalelor.
Compoziții dintre cele mai variate s-au obținut în funcție de tipul de microorganism și de substratul folosit. Proteinele obținute din bacterii sînt similare cu făina de pește, iar cele din drojdii, cu făina de soia. Drept mediu de cultură se poate folosi o gamă foarte variată de produse care conțin carbon în moleculă: hidrocarburi, alcooli și hidrați de carbon (zaharuri, amidon, celuloză) proveniți din deșeuri agricole, alimentare sau din industria prelucrării lemnului. Proteinele obținute pot fi utilizate în forme variate ca nutreț, alimente de uz uman, proteine izolate etc.
În dezvoltarea acestei producții, așa cum rezultă din tabela 1 există multiple soluții:
Deși, din punct de vedere statistic, numeric procedeele care folosesc ca substrat *n*-parafinele ocupă primul loc, ele nu mai sînt pe primul loc din punctul de vedere al calității proteinelor obținute. După descoperirea existenței în proteinele rezultate a unor cantități de benzopirani și de alți compuși heterociclici cancerigeni (de ordinul părților de miliard), în primul trimestru al anului 1974, titularii de investiții s-au orientat spre procedee mai sigure din acest punct de vedere, alegînd ca substrat, de exemplu, alcoolii inferiori. Astfel, recent, grupul Norsk Hydro, în colaborare cu compania suedeză de produse alimentare A B Marabou, a înființat o nouă societate, Norprotein, care urmează ca pe bază de

Tabe'a 1

Microorganismul	Substratul	Procedeul industrializat
Drojdii sau bacterii	*n*-parafine	British Petroleum Liquichimica Gulf Kanegafuchi Procedeu sovietic Procedeu chinez
	motorină	British Petroleum Procedeu sovietic
Bacterii	metan	Shell
Bacterii sau drojdii	metanol etanol	I C I Exxon Amoco Foed Co.
Fungi	zaharuri	Tate and Lyle
	amidon	Rank, Moris and Mc.Dougal
Bacterii	celuloză	General Electric Fiunish P. P. L S U — Bechtel Inst. Francez de Petrol
Alge	CO_2	

cercetări proprii, ce se estimează că vor dura 3—4 ani să dezvolte producția de proteine folosind ca substrat metanolul. Este interesant de remarcat faptul că deși în cadrul grupului Nork Hydro se produc proteine furajere din făină de pește și din alte materii prime naturale în cantități de 500 000 t/an, acest grup și-a orientat cercetările și investițiile pe linia proteinelor de biosinteză.

Părerile specialiștilor în legătură cu procedeele folosite și cu dimensiunile instalațiilor de obținere a proteinelor prin biosinteză sînt diferite. În general, se observă că în timp ce în țările vest-europene, U.R.S.S., S.U.A. și Japonia se preconizează folosirea de instalații complexe echipate cu computere pentru controlul fabricației și avînd capacități de producție între 100 000 și 1 000 000 t/an, în țările din Asia, Africa și America de Sud se preconizează realizarea de instalații simple, cu capacități de producție între 1 000 și 10 000 t/an.

De asemenea, trebuie remarcat faptul că în țările industrializate care dispun de resurse energetice și care au posibilitatea să utilizeze gazele naturale și țițeiul se preconizează folosirea acestora sau a metanolului. Țările care dispun de o agricultură dezvoltată, ca S.U.A., preconizează să folosească ca substrat deșeurile solide din agricultură sau cele urbane. Țările în curs de dezvoltare ca, de exemplu, cele din America Centrală, care au economia axată pe agricultură, preconizează utilizarea ca substrat a unor deșeuri vegetale, ca: melase și alte produse rezultate ca subproduse în cultura cafelei. Alegerea subtratului și, respectiv, a procedeului depinde atît de factorii locali specifici fiecărei țări sau regiuni, cît și de prețul în perspectivă al proteinelor naturale pe care acestea sînt menite a le înlocui. Pe baza unor studii recente, se apreciază că la nivelul anului 1985 prețul făinii de soia va ajunge în S.U.A. la 185—240 dolari/t, iar în Europa de vest la 300—350 dolari/t. Tot în această regiune se apreciază că prețul făinii de pește va atinge 410—465 dolari/t.

În alegerea celui mai avantajos procedeu trebuie să se mai aibă în vedere un factor nu lipsit de importanță, și anume cel al costului energiei. Pe măsura creșterii prețului țițeiului și, deci, și al kilowat-orei, criteriul aerării fermentatoarelor începe să ocupe o pondere tot mai mare în costul total al proteinelor obținute prin biosinteză, astfel încît nu este deloc exclus ca în locul fermentației aerobe să se treacă la o fermentație anaerobă a deșeurilor vegetale, care duce atît la culturi de drojdii, cît și de etanol. Oricum, pînă în prezent, instalațiile industriale mari existente folosesc ca substrat hidrocarburile sau alcoolii. Pe aceste procedee sînt în funcțiune mai multe instalații cu capacități între 10 000 și 30 000 t/an și cel puțin 3 instalații, cu capacități de producție de 100 000 t/an, în curs de construcție. Toate instalațiile existente sau în curs de construcție folosesc unul dintre următoarele procedee:

1. Dezvoltarea de bacterii folosind ca substrat gazele naturale.
2. Dezvoltarea de drojdii sau bacterii pe metanol fabricat din gaze naturale.
3. Dezvoltarea de drojdii folosind ca substrat alcoolul etilic obținut prin oxidarea etilenei.
4. Dezvoltarea de drojdii sau bacterii folosind ca substrat motorina sau țițeiul.
5. Dezvoltarea de drojdii sau bacterii folosind *n*-parafine.

O instalație tipică care folosește ca substrat motorina este în funcțiune la Laverra, în Franța, și are o capacitate de producție de 20 000 t/an.

Această instalație, aparținînd Societății British Petroleum, a costat 7,5 mil. dolari. La sfîrșitul anului trecut, societatea italiană Liquichimica a pus în funcțiune, în Calabria, o instalație cu o capacitate de producție de 100 000 t/an, al cărui cost este estimat la 49 mil. dolari și care folosește ca substrat *n*-parafinele. Masa micelianã rezultată, avînd un conținut în proteine brute de 63%, revine la un preț de 423,76 dolari/t și concurează cu făina de pește, al cărui preț este de 424 dolari/t. În cazul acestei instalații, structura prețului pentru o tonă de produs finit în dolari/t, este următoarea:

— costuri directe 227,13
— cheltuieli desfacere 24,00
— amortizări 47,18
— cheltuieli indirecte 34,07
— total costuri 332,38
— taxe și beneficii 91,38
— total preț vînzare 423,76

Compania British Petroleum preconizează construirea unei instalații cu o capacitate de producție de 1 mil. t/an care, conform acelorași estimări (exponent de creștere 0,8), va costa circa 200 mil. dolari.

Oricît de atractivă ar apărea folosirea de hidrocarburi, așa cum s-a mai arătat, valorificarea deșeurilor din agricultură, industrie, precum și a celor menajere nu trebuie neglijată. Lipsa unor date statistice din mai multe regiuni ale globului contribuie la estomparea dimensiunilor corecte ale problemei deșeurilor. Singurele date culese cu o aproximație mai redusă sînt cunoscute în S.U.A., unde, așa cum s-a mai menționat, deșeurile solide ating anual un miliard de tone. S-au încercat mai multe procedee de valorificare a acestor deșeuri, în care celuloza se găsește în proporție de 50%.

În cazul gunoiului de grajd, compania General Electric a elaborat o tehnologie care cuprinde următoarele faze: diluarea cu apă și decantarea pentru separarea pămîntului, filtrarea suspensiei pentru separarea celulozei, prelucrarea alcalină a acesteia urmată de hidroliza ei la polizaharide inferioare și folosirea acestora ca substrat pentru dezvoltarea unor culturi microbiene.

Și în cadrul altor institute s-au elaborat procedee similare privind utilizarea deșeurilor de banane, de cacao, de trestie de zahăr și alte deșeuri agricole, care se regenerează anual. În ceea ce privește fermentația anaerobă, se menționează procedeul Bactolac, pus la punct de Universitatea de stat din Michingham. În acest procedeu, lactoza existentă în deșeurile din industria de prelucrare a laptelui este fermentată la acid lactic. Acesta este neutralizat cu amoniac care poate fi utilizat direct în furajul rumegătoarelor fără să depășească 85% din azotul total necesar, substituind astfel necesarul corespunzător de făină de soia. Un alt procedeu anaerob transformă amidonul și alte polizaharide inferioare cu ajutorul unor drojdii în alcool etilic, care, la rîndul său, poate servi ca mediu nutritiv pentru alte microorganisme. Pentru această ultimă fază, folosind fie alcoolul etilic de fermentație, fie cel obținut prin oxidarea etilenei, societatea American Oil Co a pus la punct un procedeu corespunzător. Compania Tate and Lyle, producătoare de zahăr, a pus la punct un procedeu de obținere a proteinelor, care ar trebui denumit corect comunal, într-cît se pretează a fi adoptat de către fiecare comună în parte. Acest procedeu, care permite operarea în condiții aseptice, necesită instalații simple, din materiale plastice, nu impune folosirea unor aparate de măsură și control costisitoare și folosește mînă de lucru ieftină,

necalificată. Ea valorifică deşeurile unei comune într-o instalaţie capabilă să producă 3 t/zi, instalaţia putînd fi montată în cîmp şi costînd 50 000 dolari. Procedeul nu a fost verificat practic pînă în prezent.

Chem. Eng. nr. 26, dec. 1974
E C N nr. 665 dec. 1974

Problema energiei

Problema aceasta a devenit atît de acută, încît aproape zilnic ziarele, radioul, televiziunea, precum şi revistele de specialitate îi acordă spaţii importante, astfel încît afirmaţia existenţei unei inflaţii de publicaţii pe această temă nu apare deloc exagerată.
Studii recente încearcă să explice cauzele care au generat această situaţie, precum şi soluţiile preconizate pentru ieşirea din impas.
De la începutul acestui secol, producţia mondială de ţiţei s-a dezvoltat exponenţial cu un ritm de dublare la fiecare 10 ani. Întrucît exploatarea ţiţeiului se bazează pe rezerve ce nu se pot înlocui, s-a comis periodic greşeala să se anunţe că rezervele mondiale de ţiţei nu mai asigură necesarul decît pentru două decenii. Dar viaţa a dovedit că cu toată creşterea exponenţială a extracţiei de ţiţei şi respectiv a consumului, rezervele nou descoperite au crescut anual astfel încît dacă prognozele din anul 1938 estimau o rezervă de ţiţei pentru 15 ani, cele din 1950 pentru 20 de ani, cele din anul 1974 arată că rezervele calculate acoperă necesarul pentru 35 de ani. După alţi autori, raportul dintre consumul mondial şi rezervele mondiale de ţiţei, exprimate în miliarde este următorul:

— anul	1939	1950	1960	1972
— rezerve	4	11	42	92
— consum	0,2	0,4	0,9	2,6

În exploatarea resurselor energetice, economia capitalistă valorificînd în condiţiile unor costuri minime uriaşele rezerve de ţiţei din Orientul Apropiat şi obţinînd realizarea unor beneficii maxime, nu s-a preocupat de reînnoirea resurselor potenţiale, ca nisipurile şi şisturile bituminoase, a unor zăcăminte mai greu accesibile, ca cele din nordul Alaskăi, etc., întrucît în condiţii comparabile cu cele din zăcămintele exploatate, acestea nu păreau rentabile. De asemenea, nu au existat preocupări corespunzătoare de exploatare a unor resurse energetice de substituţie.
Rezervele de zăcăminte noi de materii prime energetice cresc continuu. Numai în S.U.A., rezervele de cărbuni reprezintă o cantitate de 8 ori mai mare decît cele de ţiţei, iar Uniunea Sovietică deţine rezerve de cărbuni de 3 ori mai mari decît S.U.A. În ultimă analiză, criza mondială actuală de energie reprezintă o problemă de preţ, şi nu de lipsă de materii prime. Preţul comparativ redus al ţiţeiului şi al derivatelor petroliere din ultimele trei decenii a dus la situaţia ca acestea să înlocuiască treptat cărbunele. În Franţa, de exemplu, în timp ce în anul 1950 ţiţeiul acoperea circa 22% din consumul total de resurse energetice, în anul 1972, ponderea ţiţeiului a crescut la circa 66% din consumul total de resurse energetice, care a crescut în această perioadă de aproximativ trei ori. În ceea ce priveşte creşterea rezervelor mondiale de ţiţei, cifrele indicate anterior nu trebuie interpretate în mod eronat, în sensul că pe măsura trecerii timpului rezervele vor creşte în continuare cu un ritm mult mai mare decît consumul. Dacă la nivelul anului 1972, rezervele cunoscute acopereau necesarul omenirii pentru 35 de ani, calculul a fost făcut în ipoteza menţinerii unui consum constant, ipoteză greu de acceptat. Pe de altă parte, în ipoteza, de asemenea, nu uşor de acceptat, că consumul mondial de ţiţei creşte cu acelaşi ritm cu care a crescut în ultimele decenii, rezervele actuale nu acoperă acest consum decît pe o perioadă de 17 ani.
Un alt aspect în estimarea rezervelor mondiale de ţiţei îl constituie faptul că rezervele menţionate sînt rezerve certe. Or, pe glob, există încă numeroase zone sedimentare în care descoperirea de hidrocarburi este probabilă. Pe de altă parte, multe zone ale planetei nu au fost prospectate decît superficial. În această situaţie se află, în principal, zonele arctice şi platourile continentale, care chiar dacă pentru moment le considerăm limitate la adîncimea de 200 m pînă la care metodele de exploatare sînt puse la punct, conţin totuşi rezerve probabile nu lipsite de importanţă.
Unii geologi sînt de părere că rezervele probabile sînt de 3 pînă la 5 ori mai mari decît cele certe. În această ipoteză, la sfîrşitul acestui secol omenirea va dispune de rezerve importante de ţiţei, pe care însă va trebui să le consume mult mai raţional decît pînă în prezent, punînd ţiţeiul la dispoziţia industriei chimice, şi nu al industriei energetice. În acest sens, omenirea trebuie să facă economie de ţiţei, orientîndu-se spre alte resurse pentru scopuri energetice, întrucît consumul actual este uriaş, în raport cu consumurile din anii anteriori. Fără a greşi prea mult, se poate considera că ţiţeiul a început să fie utilizat ca resursă energetică de la începutul acestui secol. Consumul total mondial de ţiţei de la începutul exploatării lui şi pînă astăzi reprezintă consumul actual mondial pe numai 16 ani.

O serie de ţări în care s-au descoperit recent zăcăminte mari de gaze naturale îşi trece industria energetică de pe produse petroliere pe gaze naturale fără investiţii prea mari. În această situaţie se află Olanda şi Anglia. Dar rezervele mondiale de gaze naturale nu depăşesc decît cu puţin jumătate din rezervele mondiale de ţiţei, aşa încît orientarea spre trecerea pe gaze naturale nu poate fi generalizată. De asemenea, transportul gazelor naturale este mai costisitor decît cel al ţiţeiului, întrucît ele trebuie să fie lichefiate sau transportate pe conducte de mari diametre, la presiuni ridicate.

În ceea ce priveşte rezervele de cărbuni, situaţia este diferită: zăcămintele cele mai mari din lume le deţin Uniunea Sovietică şi S.U.A. Trecerea de la folosirea ţiţeiului în scopuri energetice la cea a cărbunelui implică însă, investiţii uriaşe fie la consumatori, fie la producători, întrucît pentru a furniza un produs de înlocuire aceştia trebuie să dezvolte o industrie uriaşă de benzine sintetice. Pe această linie, în S.U.A. au început să se facă investiţii mari pentru fabricarea unor combustibili lichizi pe bază de cărbune, care sînt competitivi numai în cazul menţinerii actualului preţ ridicat al ţiţeiului. O altă sursă de materii prime energetice o constituie şisturile şi nisipurile bituminoase. Dacă se ţine seama că din rezervele mondiale de ţiţei cunoscute 56% sînt situate în Orientul Mijlociu şi că valoarea energetică a acestora este mai mică decît a şisturilor bituminoase aflate în Canada şi S.U.A., ne putem face o imagine mai corectă asupra dimensiunilor reale ale importanţei acestor zăcăminte. Din păcate, încercările de valorificare a acestor şisturi nu au fost competitive la vechile preţuri ale ţiţeiului, aşa încît perfecţionările tehnologice în domeniul exploatării lor sînt departe de a fi epuizate. În condiţiile noilor preţuri ale ţiţeiului şi ale derivatelor sale, exploatarea şisturilor este competitivă, astfel încît este de aşteptat ca la sfîrşitul acestui deceniu acestea să devină o importantă resursă energetică, cel puţin pentru continentul nord-american.

O altă resursă energetică spre care se va orienta omenirea în a doua jumătate a acestui deceniu este energia nucleară. Criza petrolului a coincis în timp cu perioada în care tehnologia centralelor nucleare a fost suficient de bine pusă la punct pentru a fi larg extinsă. În prezent, este asigurată securitatea funcţionării lor şi faptul că acestea nu au fost extinse cu cîţiva ani mai devreme se datoreşte tot faptului că energia electrică produsă nu a fost competitivă cu cea obţinută din derivatele petroliere. Şi în prezent, costul unei centrale nucleare este cu circa 50% mai mare decît al unei centrale cu combustibil lichid, dar dacă la aceasta se mai adaugă capitalurile investite pentru extracţia uraniului şi cele pentru descoperirea unor noi zăcăminte de ţiţei, rezultă că investiţiile totale sînt de acelaşi ordin de mărime, astfel încît costul kilowat-orei este comparabil.

Pe de altă parte, alimentarea centralelor nucleare cu uraniu nu implică riscurile pe care le implică alimentarea centralelor termice cu produse petroliere. Uraniul este mult mai răspîndit pe suprafaţa pămîntului decît ţiţeiul, cei patru mari producători în ţările capitaliste fiind S.U.A., Canada, Africa de Sud şi Australia. În ceea ce priveşte uzinele de îmbogăţire a minereurilor de uraniu, acestea pot fi construite pe măsura creşterii consumului. În ultimul timp au apărut şi în acest domeniu tehnologii noi, ca, de exemplu, concentrarea uraniului prin centrifugare, care duc la uşurarea condiţiilor de obţinere a uraniului şi la reducerea costurilor.

În perspectivă, se apreciază că, la sfîrșitul secolului al XX-lea, se va pune la punct la scară industrială fabricarea de reactoare supraregeneratoare, care vor reduce și cantitățile de uraniu necesare.

Toate progresele tehnologice efectuate în ultimii ani în legătură cu evoluția centralelor nucleare duc la concluzia că, în anii care urmează, prețul energiei electrice obținute în centralele nucleare manifestă, în prețuri constante, o tendință de scădere constantă anuală de 2%. Încă de la sfîrșitul anului 1971, centralele nucleare cele mai moderne au atins prețul de cost al kilowat-orei realizat în centralele termoelectrice cu combustibili lichizi. În prezent, costul combustibilului lichid depășește el singur prețul de cost total, inclusiv amortizarea din centralele nucleare.

La prețurile actuale ridicate ale țițeiului, o centrală nucleară nouă își amortizează investiția pe seama diferenței prețului combustibilului folosit în centralele termoelectrice.

Ținînd seamă de aceste avantaje economice, este de presupus că, în viitorii ani, se vor afecta investiții mari în centralele nucleare, trecîndu-se la fabricația de serie a centralelor cu o putere de circa 1 mil. kw, în viitorul nu prea îndepărtat apreciindu-se că puterea instalată a acestora va crește la 1,3 mil. kW.

Un calcul efectuat de specialiști francezi demonstrează că, în Franța, numai pentru orele de vîrf o singură centrală nucleară de 1 mil. kW economisește față de centralele pe bază de păcură echivalentul a 1,7 mil. t țiței/an.

Industria franceză va dispune de capacitatea de a construi, începînd din anul 1979, a 6—7 centrale nucleare, fiecare cu putere instalată de 1 mil. kW. Cu aceste centrale, în Franța se va realiza o economie anuală de 10—12 mil. t combustibili lichizi anual, cantitate ce reprezintă peste o zecime din consumul anului 1973.

Este cert că, pe baza acestui program, creșterea consumului de combustibil lichid în Franța se va opri începînd din anul 1979, iar după anul 1980, prin înlocuirea treptată a energiei din țiței cu cea nucleară, consumul de țiței va scădea.

Prin aplicarea unor astfel de programe de reprofilare a industriei energetice și în alte țări, profilul actual al rafinăriilor de țiței va suferi modificări importante, ponderea producției acestora urmînd a se muta de la combustibili la materii prime pentru industria petrochimică. Mutații importante vor avea loc și la consumatori, începînd cu consumatorii casnici și terminînd cu cei industriali. Încălzirea electrică va lua locul încălzirii cu abur sau cu apă caldă, atît în locuințe, cît și în industrie, întrucît energia electrică obținută în centralele nucleare nu va mai fi dependentă de prețul țițeiului. Această trecere, care probabil se va desfășura de-a lungul întregului deceniu viitor, va aduce mari modificări chiar și în concepția actualelor instalații industriale, care nu vor mai fi echipate cu mii tone conducte de abur și apă caldă și cu retururile respective, ci cu cîteva zeci de tone de conductoare electrice. În acest condiții se poate vorbi de o nouă perioadă de electrificare generalizată.

Toate estimările globale duc la concluzia că, atît în industrie, cît și în consumul menajer, consumul de energie va fi mai restrîns, datorită reducerii substanțiale a pierderilor de căldură, care în prezent au o pondere însemnată în consumul total.

O altă cale care permite reducerea consumului de țiței în scopuri energetice o constituie energia hidraulică. Canada, Siberia, America de Sud și Africa dețin încă mari resurse hidroelectrice nefolosite, care prin valorificare vor aduce economii importante de țiței. Dar aceasta, deși este inepuizabilă în timp, este limitată cantitativ. În comparație însă cu toate sursele enumerate pînă în prezent, energia solară poate fi utilizată sub două forme, direct cu ajutorul bateriilor solare (a căror perfecționare a fost generată în principal de dezvoltarea zborurilor cosmice) și indirect, prin înmagazinarea ei în plante prin fotosinteză.

Pe această linie, o foarte amănunțită analiză a deșeurilor vegetale și animale poate duce la concluzii interesante în legătură cu posibilitățile de valorificare a acestora. Atît în S.U.A., cît și în Franța s-au întreprins cercetări axate pe valorificarea deșeurilor agricole în scopuri energetice. Deși nu se poate vorbi de o valorificare industrială a acestora nu se poate trece cu vederea punerea la punct a unui procedeu de fermentație a gunoiului de grajd, cu formarea unui amestec de metan și bioxid de carbon, care pot fi folosite ca gaz combustibil. Procedeul constă dintr-o prefermentație aerobă de scurtă durată și puternic exotermă, urmată de o fermentație anaerobă, cu formare de bioxid de carbon și metan. Prin procedeul descris, în care exotermicitatea prefermentației aerobe este valorificată pentru menținerea temperaturii în timpul fermentației aerobe în apropiere de 35°C, care este temperatura optimă, se poate obține o cantitate de 60 m^3 de gaze pe tona de gunoi de grajd sau 200—250 m^3 de gaze pe tona de paie. Gazul obținut conține 55—60% metan și are o putere calorică superioară de 5 500 kcal/m^3. El constituie un combustibil foarte bun pentru instalațiile de încălzire fixe. Pentru instalațiile mobile, de tipul tractoarelor sau al camioanelor, în care gazul trebuie transportat în butelii la presiune de 200 at, gazul brut rezultat ca mai sus, ușor comprimat, este spălat cu apă, pentru eliminarea bioxidului de carbon. În aceste condiții se obține un gaz metan cu o putere calorică superioară, de circa 9000 kcal/m^3. Trebuie menționat faptul că în raport cu gunoiul de grajd fermentat în aer liber, masa de fermentație rămasă la sfîrșitul procesului se află, într-o stare de degradare mai puțin pronunțată și are o eficacitate asupra plantelor, demonstrată experimental, cu 15—20% mai mare decît gunoiul de grajd fermentat în aer liber.

În Franța, acest procedeu a fost aplicat în mii de instalații casnice sau comunale iar gazele rezultate au fost utilizate la încălzire și la acționarea grupurilor frigorifice. Ținînd seama că, în anumite regiuni agricole, o producție de 6 t paie/ha neutilizabile constituie un nivel uzual de producție și că aceasta echivalează cu 1 200—1 500 m^3 gaze, rezultă că acest combustibil nu pare lipsit de interes, cel puțin pentru reducerea consumului de propan sau butan în gospodării. Prin comprimarea gazelor în butelii de 50 l și echiparea tractoarelor cu 6 butelii de acest tip, se realizează o autonomie de funcționare a acestora timp de 10 ore. Adaptarea motoarelor Diesel și a celor cu benzină se face cu ușurință, metanul fiind un combustibil cu o excepțională rezistență la detonare (un indice octanic de 130). Experiența căpătată în Franța în acest domeniu duce la concluzia că motoarele cu metan prezintă o uzură mult mai mică decît cele cu benzină sau cu motorină, iar gazele rezultate din ardere nu poluează atmosfera.

Sciences Tech. nov. 74
Hydroc. Proces, dec. 74

tehnico-științifice

Etilena din petrol

În cadrul sesiunii ținute la Huston, cercetătorii de la Society of Petroleum Engineers au anunțat că, în cadrul experimentărilor efectuate în instalația-pilot de la New Jersey, care lucrează după procedeul cu topitură de săruri aparținînd firmei Kellogg, s-a obținut o conversie a petrolului ușor în etilenă de 33%, și în propilenă de 18%.

În căutarea de noi surse de etilenă, Union Carbide, de exemplu, construiește la Texas City o instalație-pilot care va craca petrol brut în etilenă. Kellogg a cercetat și a dezvoltat un procedeu propriu în decursul a zece ani. Ultimele teme de cercetare ale firmei au fost: producerea de gaze cu putere calorică ridicată și scăzută din cărbune, precum și producerea de carburant pentru turbinele cu gaze.

Datele cele mai recente obținute de firmă indică faptul că se realizează o

producție maximă de etilenă prin utilizarea reactorului cu topitură de săruri, folosit și la gazeificarea cărbunilor între 700 și 765°C, și o producție maximă de propilenă, la 655°C.
Kellogg afirmă că prin procedeul studiat se pot obține benzină și carburanți utilizînd reziduurile din blazul coloanelor de distilare la presiunea atmosferică a petrolului brut.

După o schemă tipică pentru acest procedeu, reziduurile din blazul coloanelor de distilare atmosferică sînt prelucrate într-un turn sub vacuum. Reziduurile de la această coloană sînt apoi cracate în reactorul cu topitură de săruri și parțial desulfurizate. Produsul secundar, cocsul, este gazeificat cu aer, în scopul obținerii gazelor naturale sintetice cu putere calorică scăzută.
Dacă la faza de gazeificare a cocsului se folosesc vapori de apă și oxigen, în locul aerului, atunci rezultă gaze de sinteză.

Petrolul obținut la cracare este fracționat și hidrodesulfurizat. O parte din sulf și toate metalele din petrolul brut rămîn în topitura de săruri, de unde pot fi recuperate. Printre produsele secundare valoroase se menționează: vanadiul, nichelul etc.

Kellogg apreciază că investițiile pentru o instalație care prelucrează zilnic 40 000 mil. barile sînt de circa 50 mil. $, inclusiv echipamentul adiacent.

Comparînd procedeul de piroliză în topitură de săruri cu alte procedee de cracare, se afirmă că primul duce la producții comparabile sau chiar mai bune decît celelalte procedee, mai ales la producția de olefine, și are avantajul unei mai mari flexibilități în ceea ce privește calitatea materiei prime folosite.

Procedeul Asahi de fabricare a acidului adipic într-o singură treaptă

Datele recent publicate în S.U.A. arată că Societatea Asahi Chem. Ind. a pus la punct un procedeu de fabricare a acidului adipic într-o singură treaptă, cu randamente considerabil îmbunătățite față de cele obținute în cazul procedeelor obișnuite în două trepte. Aceasta a fost posibilă prin utilizarea acetatului de cobalt activat drept catalizator pentru oxidarea cu aer a ciclohexanului în fază lichidă.
S-a ales acetatul de cobalt, întrucît cu el se lucrează la temperaturi sub 100°C. Condițiile de lucru trebuie astfel alese, încît cobaltul să rămînă la formă trivalentă, iar concentrația catalizatorului să fie mai mică de 100—1 000 ori decît în procedeul convențional de autooxidare; Unele date reprezentative ale procedeului se prezintă în tabela 1.
Din examinarea tabelei rezultă că selectivitatea pentru acid adipic poate fi menținută la peste 70% în toate cazurile. Utilizarea acetaldehidei ca promotor are un efect nesemnificativ, și aceasta din cauză că din reacție rezultă și ciclohexanonă, care are rol de promotor.

Tabela 1
DATE PRIVIND PROCEDEUL ASAHI CHEMICAL DE OXIDARE A CICLOHEXANULUI

Nr. determinării	1	2	3
Ciclohexan/catalizator, mol/mol	32	50	50
Acid acetic/ciclohexan, % gr.	10	6	4
Acetaldehidă/catalizator (promotor) mol/mol	1	5	Acetat de cobalt
Temperatura, °C	90	90	80—90
Timpul, h	9	8	10
Randamentul conversiei ciclohexanului %	88	83	82
Acid adipic selectiv, %	73	72	74

Suedia a fixat noi valori-limită pentru poluarea aerului

National Swedish Board of Occupational Safety and Health a publicat un raport prin care se fixează noi limite admise pentru poluarea aerului în cazul a 120 de produse, care au intrat în vigoare de la 1 ianuarie 1975. La bază au stat standardele existente în S.U.A., R.F. Germania și valorile publicate de comitetul însărcinat cu această problemă din Republica Socialistă Cehoslovacă, precum și datele din literatura tehnică curentă și cele rezultate din experiențe proprii. Valorile reprezintă concentrația medie maximă admisă, stabilite în decursul a 8 h/zi lucrătoare.
Cîteva valori limită se prezintă în tabela 1.

Tabela 1

Substanța	Valoarea admisă, p.p.m.
Acroleină	0,1
Arsen	0,01
Dioxan (H, K)	25
Fenol (H)	5
Formaldehidă (T S)	2
Fosgen (T)	0,05
Anhidridă ftalică	2
Hidrazină (K, H, S)	0,1
Iod (T)	0,
Clor	1
Bioxid de clor	0,1
HCl (T)	5
NO_2 (T)	5
Metilendiizocianat (T, S)	0,01
Acid azotic	2
SO_2	2
Toluendiizocianat (T, S)	0,01
Acetat de vinil	10
Anhidridă acetică	5

Notații
T = valoarea maximă admisă, celelalte sînt valori medii.
H — pot fi absorbite prin piele
K — cancerigen
S — proprietăți alergice

Acid fosforic pur, după procedeul Albright — Wilson

După terminarea experimentărilor în instalația-pilot de la Whitehaven — Anglia, Societatea Albright — Wilson Ltd. a anunțat, că în cadrul programului de modernizare și dezvoltare a Combinatului de la Whitehaven, va construi o instalație industrială, care va produce anual 40 000 t acid fosforic pur, după procedeul MO (Marchon—Oldbury). Ingineria, proiectarea și realizarea instalației se fac de către firma Stone—Webster. Darea în funcțiune va avea loc în anul 1976. Acidul fosforic purificat va suplimenta necesarul de acid tehnic și se va folosi la fabricarea fosfaților necesari tratării metalelor, pentru hrana animalelor, ca ignifugi pentru industria textilă, pentru tratarea apelor, precum și în industria farmaceutică și cosmetică.
Pe scurt, procedeul aplicat la scară industrială constă din următoarele:
— acidul fosforic obținut pe cale umedă este dozat, în faza de extracție, într-o coloană cu umplutură sau mixer-settler, unde vine în contact, în contracurent, cu solventul. Majoritatea ionilor metalici rămîn în faza apoasă, în timp ce acidul fosforic se extrage în solvent. Această fază neapoasă este apoi contactată, într-un mixer-settler cu mai multe trepte de extracție, cu o porțiune din acidul fosforic purificat, produs în vederea reextragerii eventualelor impurități trecute în solvent odată cu acidul fosforic. Extractul organic astfel purificat este trecut la ultima fază de extracție, unde acidul fosforic pur este reextras în apă. O parte din acest acid este recirculat la repurificare, iar restul la stripare, în vederea separării solventului care se recirculă și a obținerii acidului fosforic pur. Ca solvent se folosește metilizobutilcetona (MIBK) din următoarele considerente:
— are punct de aprindere relativ ridicat;
— are solubilitate redusă în acid fosforic (1—2%);
— formează azeotrop cu apa cu punct de fierbere scăzut.

Se afirmă că se poate obține acid fosforic cu 61,5—63,5% P_2O_5, 500 p.p.m. SO_3 și 5 p.p.m. fier, magneziu și fluor.

Un procedeu nou de fabricare a difenilamino-metanului (MDA) care elimină problema efluenților

Societatea elveţiană Elprochine AG din Fribourg a dezvoltat un procedeu nou, continuu, pentru obţinerea difenilamino-metanului (MDA), intermediar la fabricarea poliuretanului, care rezolvă problema cantităţilor mari de clorură de sodiu, subprodus ce rezultă, în cazul metodelor obişnuite. În cazul de faţă MDA se obţine prin condensarea anilinei şi formaldehidei în prezenţa a mici cantităţi de acizi sau săruri ale acestora, care îndeplinesc funcţia de catalizatori. Aceste săruri pot fi recuperate prin extracţie cu apă, iar după evaporare ele se recirculă în proces.
Difenilamino-metanul, precum şi amestecul acestuia cu polifenilpoliaminele care conţin legături metilen, obţinut prin condensarea acidă a anilinei şi formaldehidei, sînt intermediari importanţi, în industria răşinilor epoxi sau a poliuretanului. În afară de utilizările arătate, acestea pot fi folosite la obţinerea prin fosgenare a di- şi poliizocianaţilor.
În comparaţie cu procedeele existente, noua metodă conduce la randamente volumetrice cu 40—150% mai mari, datorită concentraţiei ridicate a anilinei şi formaldehidei folosite. Instalaţiile existente pot fi uşor adoptate la noul procedeu prin adăugarea unei faze de precondensare şi a unui evaporator. Dacă formaldehida în exces şi apa se extrag din difenilaminometan cu un solvent nemiscibil, se pot obţine, după noul procedeu, randamente de 100%. Produsul finit conţine între 85 şi 95% izomerul 4,4 iar restul — izomeri 2,4 şi 2,2.
Un alt avantaj al procedeului este şi faptul că produsul finit nu conţine compuşi N-metil.
Noul procedeu, pus la punct într-o instalaţie pilot continuă, constă din şapte faze principale şi anume:

— condensarea necatalitică a anilinei şi formaldehidei;
— reacţia precondensatului cu catalizatorul;
— prima treaptă de reaşezare;
— a doua treaptă de reaşezare;
— extracţia catalizatorului;
— evaporarea catalizatorului;
— distilarea produsului finit (MDA) brut .

Utilităţile necesare pentru o tonă de MDA sînt:

— abur de 3,5 atm	800—1000 kg;
— abur de 14 atm	200— 300 kg;
— apă de răcire	65 m³;
— energie electrică	50 kWh;
— aer comprimat pentru aparate:	80 m³

Ca materiale de construcţie se utilizează oţelul carbon sau oţelurile crom-nichel, rezistente la acizi diluaţi. Dacă se utilizează drept catalizatori un acid sulfonic organic, atunci problemele de coroziune sînt eliminate complet.

Tratarea chimică a cărbunelui

Firma americană SURC a pus la punct un procedeu nou în tratarea chimică a cărbunelui cu separarea piritei cu care este amestecat acesta. Dacă aşteptările se vor adeveri, se va ajunge la o îmbunătăţire substanţială a exploatărilor carbonifere. Pe lîngă avantajele economice certe, noul procedeu duce la o mai mare securitate în mină şi la micşorarea poluării datorită SO_2-ului produs prin arderea cărbunelui.
Procedeul a fost studiat pînă în prezent numai în fază de laborator. Ca agenţi chimici pentru tratare s-au folosit mai ales amoniac lichid şi metanol dar şi hidroxid de sodiu, acid acetic, etil şi metil amine, acetonă, apă oxigenată. Acestea se infiltrează în fisurile naturale ale cărbunelui separînd componenţi, ca: pirită şi cenuşă, cărbunele nefiind atacat. Cu toate că preţul de cost al noului procedeu este aproape egal cu cel al procedeelor clasice de separare fizică, tratarea chimică prezintă în plus şi anumite avantaje. Astfel, nu sînt necesare condiţii speciale de exploatare, iar separarea chimică, funcţionînd în ciclu, evită poluarea.
Se apreciază că într-un an se va încheia cercetarea de laborator după care se va construi o instalaţie pilot.
După trei ani pot fi obţinute suficiente date pentru realizarea unei instalaţii industriale. Instalaţia pilot şi cercetarea, la această fază, va costa 4 mil. dolari.

Uraniu din acid fosforic de cale umedă

A fost pus la punct de către Gulf Research un procedeu de recuperare a uraniului din acidul fosforic fabricat pe cale umedă, care s-a dovedit a fi economic.
Experimentările se fac la uzinele Agrico Chemical Co. din Florida. Procedeul, o variantă îmbunătăţită a celui pus la punct de Comisia Atomică, a fost elaborat în vederea întîmpinării crizei de uraniu din 1980.
Se afirmă că prin noul procedeu se recuperează uraniu mai ieftin şi în cantităţi mai mari decît în procedeele aplicate curent.
Un avantaj esenţial este acela că procedeul lucrează în circuit închis şi deci nu pune probleme de poluare a mediului înconjurător.

Tratarea efluenţilor proveniţi de la nichelare şi fosfatare

În Anglia la Willenhall-Staffs a fost montată una din cele mai mari staţii din Europa — de tratare a efluenţilor de la instalaţiile de fosfatare-nichelare, care a costat 2 mil. lire.
Aceasta tratează săptămînal circa 1 200 m³ soluţii epuizate şi ape de spălare de la unităţile de fosfatare şi nichelare. Instalaţia este astfel proiectată încît jumătate din cantitatea de apă, după tratare, corespunde standardului UTMD, în timp ce restul este prelucrată parţial la un cost ceva mai ridicat, după care este refolosită.
Instalaţia este complet automatizată şi dispune de sisteme de alarmă la distanţă pentru semnalarea oricărei defecţiuni.

Bromstiren produs la scară comercială

În Israel în cadrul combinatului de la Makhteshim Beer-Sheva a început producţia la scară pilot a bromstirenului, un nou intermediar folosit la ignifugarea maselor plastice.
Procedeul de fabricaţie pus la punct în cadrul Institutului de Ştiinţe Weizmann, constă în reacţia fotochimică a stirenului cu acidul bromhidric care se transformă în întregime în beta-brometilbenzen. Acesta este apoi bromurat în continuare în mono-bromo-brometilbenzen, care — prin piroliză — trece în bromstiren, cu punerea în libertate de acid bromhidric.

Recuperarea amoniacului obţinut la rafinarea nichelului

Lîngă Niquelandia — Brazilia s-a construit o instalaţie pentru recuperarea amoniacului, care face parte integrantă din rafinăria de nichel, cu o capacitate de 10 000 t/an, produs electrolitic.
Fabrica este planificată să recupereze zilnic 312 t NH_3 din soluţiile din care se face precipitarea nichelului sub formă de carbonat, din reziduuri, precum şi din efluenţii gazoşi.
După dizolvare în apă, soluţia de amoniac se recirculă la faza de extracţie.

Arzător pentru reziduuri contaminate radioactiv

În cadrul termocentralei nucleare de la Hinckley — Anglia, se montează un incinerator de tip Wellman Incandescent pentru distrugerea prin ardere a uleiurilor şi a altor deşeuri care pot fi contaminate radioactiv.
Instalaţia este în întregime automatizată, începînd de la introducerea deşeurilor, filtrarea aerului, a gazelor şi terminînd cu evacuarea sub vacuum a cenuşei.

Răşină alchidică cu întărire rapidă

Datorită creşterii, în anul 1973, a preţului uleiului de ricin, s-a trecut la considerarea mai atentă a răşinilor alchidice care se aseamănă ca proprietăţi cu răşinile pe bază de ulei de ricin. De asemenea s-au avut în vedere şi alţi factori, cum ar fi: baza de materii prime mult mai sigură, precum şi o mai mare economicitate.
Au apărut astfel o serie de noi produse, ca: „Alftalat VAM 40" au „Alftalat VAM 424". Acestea sînt mai stabile în comparaţie cu răşinile naturale, au o mai mare rezistenţă faţă de uleiuri şi un spectru termic mai mare. Noile răşini ard la 100—180°C. Acestea se livrează sub formă de sorturi cu viscozităţi diferite.

O nouă sinteză a hidrazinei

Societatea Ugine Kuhlmann a pus la punct o nouă metodă de obținere a hidrazinei, din care nu mai rezultă produse secundare. Amoniacul și apa oxigenată reacționează cu o cetonă, în prezența unor amide și fosfați. În felul acesta se obține o cantitate apreciabilă de azină, care prin hidroliză se transformă în hidrazină. Compușii carbonil și amida/fosfatul se reciclează în proces. Procedeul a fost experimentat cu succes într-o instalație-pilot.

Eliminarea contaminărilor radioactive

Bayer A.G. Leverkusen a pus la punct un nou produs împotriva contaminării radioactive. Produsul, denumit comercial Lewasorb N 1, se prezintă sub formă de praf neutru și se folosește pentru decontaminarea obiectelor, a soluțiilor apoase, precum și a corpului uman.
Lewasorbul N 1 este insolubil în apă și în soluțiile organice curente și are proprietatea să preia și să fixeze substanțele radioactive. Nu este toxic și nici iritant. Dacă se folosește sub formă de suspensie în apă sau în soluții apoase, reacționează rapid cu substanțele radioactive, după care se separă ușor prin filtrare.

Un nou produs anticorosiv

În cadrul fabricii de lacuri și vopsele din Leipzig a fost pus la punct un nou produs anticorosiv de mare eficacitate. Este vorba de un amestec de rășină epoxi-praf de zinc, care este folosit, mai ales, la protejarea țevilor și a produselor laminate. Acesta a fost testat la Institutul „Alexander von Humboldt" din Cuba, în condiții de climă și de solicitare deosebite dovedind calități excelente, și anume: rezistență prelungită în timp (circa 10 ani), posibilitate mare de adaptare și timp scurt de aplicare.

Rășini acrilice noi

Odată cu experimentarea produselor Synthacril VSC 30 și VSC 35/l, firma Hoechst a pus pe piață noi rășini acrilice. Primul produs se poate utiliza pentru lacurile cu uscare la aer folosite în industria automobilelor, precum și în domeniul vopselelor termice. Cel de-al doilea produs, VSC 35/l, este utilizat pentru lacuri incolore, transparente, precum și pentru vopsele care se folosesc într-un singur strat.

Insecticide în microcapsule

Agenția pentru Protecția mediului înconjurător (EPA) a aprobat folosirea metilparationului sub formă de microcapsule pentru combaterea dăunătorilor la bumbac, cereale și lucernă. Produsul comercializat sub denumirea de Penncap — M, se prezintă sub formă de suspensie de microcapsule în apă. Acesta s-a dovedit a fi mult mai eficace, deoarece metilparationul este cedat treptat, și astfel acțiunea sa se prelungește.

Un nou colorant de difuziune

Firma DEGUSSA a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea coloranților de difuziune care sînt folosiți la colorarea sticlei tehnice cu coeficient mic de extensie.
Produsele obținute sînt net superioare celor fabricate după procedeele cunoscute. Pentru sticla de cuptor (500—540°C) se oferă tipul 170.30026 (galben-deschis) și 170.60014 (maro-gălbui), pentru borosilicați (peste 580°C) tipurile 170.030. 031 (maro-gălbui) și 170.60046 (maro). Noii coloranți se livrează sub formă de prafuri foarte fine, care prin amestecare duc la diverse alte culori. Vopsirea se face cu pensula sau cu pistolul.

TH/U_{233} circuit nou pentru reactoarele cu apa ușoară

Firma americană Pacific Nuclear Fuels Inc. a anunțat un nou circuit al combustibililor pentru reactoarele cu apă ușoară, care ar permite folosirea U-233 obținut din toriu indigen.
U-233 este mai eficient decît ceilalți izotopi fisurabili, U-235 și Pu-239. Totuși, folosirea U-233 a fost împiedicată de formarea și a U-232, care emite radiații gama puternice. În noul procedeu este împiedicată apariția U-232. Toriul este introdus ca pătură axială într-o inimă de uraniu în felul acesta eliminîndu-se toriul din spectrul de acțiune a neutronilor. La fiecare încărcare anuală se îndepărtează și pătura de toriu înainte de a se fi format cantitățile mari de U-232. Din toriu se obține U-233. O inimă de uraniu cu o pătură de 10% toriu, poate mări randamentul cu 40%.

Omida păroasă distrusă cu atractivi sexuali

Omida păroasă, care a defoliat 750 905 acri de pămînt în anul 1973 în partea de est a S.U.A., a fost combătută cu succes printr-o serie de experiențe făcute de către cercetătorii de la Stația Experimentală Agricolă din Connecticut. Pentru împiedicarea înmulțirii acestor dăunători s-au folosit atractivi sexuali. Produsele amestecate cu apă au fost pulverizate, cu ajutorul aspersoarelor, la o înălțime de circa 1,25 m. Produsele simulează mirosul omizilor păroase femele, care nu zboară, dezorientînd astfel masculii, care zboară. Omizile-femele plasate în zonele tratate nu au mai atras masculii, în timp ce în zona netratată împerecherea a fost de 80%. Experimentul a costat 10 dolari/acru. Costul ar scădea foarte mult dacă produsele folosite s-ar fabrica la scară industrială.
Succesele noilor produse obținute în special în populații dense de omizi ar putea duce la eliminarea folosirii, în această zonă, a insecticidelor.

· cooperare - dezvoltare

În Angola, la Caola — districtul Huambo, societatea Amoniaco Portugues SARL va construi un mare combinat de îngrășăminte, care va produce anual: 65 000 t acid sulfuric, 210 000 t sulfat de amoniu, 40 000 t superfosfat triplu, 50 000 t fosfat monoamoniacal și 220 000 t îngrășăminte mixte, cu diferite rapoarte N.P.K.
Intrarea în funcțiune se prevede să aibă loc la jumătatea anului 1976. Investițiile se ridică la 800 mil. esc.(80 mil. DM).

★

Montedison construiește la Ferrara — Italia instalații de amoniac și de uree, cu toate că planificase să-și asigure necesarul din import, în special din U.R.S.S. Fabricile de amoniac și de uree, fiecare cu o capacitate anuală de 500 000 t, vor costa 70 miliarde lire (280 mil. DM).
Proiectarea și construcția se asigură de către Tecnimont SpA.
Separarea CO_2 din gazul de sinteză se realizează după procedeul Giammarco — Vetrocake.

★

Lîngă Buenos Aires, la Ensenada, a intrat în producție cea mai mare instalație de hidrocarburi aromatice din țară, cu o capacitate de 202 600 t/an, aparținînd societății de stat Petroquimica General Masconi.
Aici se produc anual 70 000 t benzen, 20 000 t toluen și *o-xilen*, 40 000 t xilen, 45 000 t ciclohexan, precum și 7 600 t amestec de hidrocarburi aromatice. Din producția totală, 40% sînt destinate consumului intern, iar restul merge la export. În schimb, se vor importa: dodecilbenzen, acetat de vinil, acid adipic, acrilonitril, anhidridă maleică, caprolactamă, polietilenă și polipropilenă.

★

Guvernul spaniol a aprobat construirea la Huelva, de către firma ERTISA în colaborare cu „ICI", a unei instalații de melamină cu o capacitate de 10 000 t/an. Aceste două societăți au realizat, în cadrul aceluiași complex gigant, și fabricile de metilamină, dimetilformamidă și dimetilacetamidă. În prezent, în Spania, se produc anual 3 500 t melamină pe bază de diciandiamidă.

★

Întreprinderea de stat Ghana Ind. Holding Corp. (GIHOC) a început să producă, în cadrul fabricii de medicamente la de Kwabenya,

serului antiholeric, asigurînd astfel necesarul intern, dar și cantitatea cerută la export în alte țări africane. În programul de dezvoltare a producției de medicamente aparținînd acestei societăți figurează medicamentele împotriva afecțiunilor cardiovasculare, malariei, diabetului, alergiilor, antipiretice, precum și sulfamide și antibiotice.

★

Societatea spaniolă SEFANITRO a investit în anii 1973—1974 circa 560 mil. pesetas (26 mil. DM) pentru realizarea unor obiective mai importante, cum sînt noile instalații de acid azotic și nitrocalcar, care au intrat în funcțiune la jumătatea anului 1974. De asemenea, s-a mărit volumul de depozitare a amoniacului cu încă 10 000 t. Este în curs de proiectare o nouă fabrică de amoniac, de 300 000 t/an, a doua ca mărime din țară, după cea de la Huelva.

★

În cadrul Combinatului chimic de la Kaful — Zambia este planificată realizarea unei instalații pentru producerea îngrășămintelor complexe de tip N.P.K., cu o capacitate anuală de 142 000 t.
În prima etapă se vor produce sorturile 20—10—5 (54 400 t/an) și 10—20—10 (48 000 t/an), urmînd ca în a doua să se realizeze sorturile 20—20—0 (22 600 t/an), 6—18—12 (11 200 t/an), 4—18—15 (4 900 t/an) și 2—18—15 (1 200 t/an).
Pe lîngă sărurile de potasiu, va trebui să se importe și materia primă fosfatică, întrucît zăcămîntul de fosfați de la Kalurve s-a dovedit a nu fi exploatabil în condiții economice.
La Kafue se produce amoniac și azotat de amoniu, acesta din urmă fiind folosit ca îngrășămînt și ca exploziv.

★

În Bolivia, în luna mai 1974 a intrat în funcțiune o instalație-pilot pentru producerea azbestului, cu o capacitate anuală de 1 500 t. Aceasta a fost construită de UNIDO în colaborare cu Întreprinderea de stat pentru dezvoltare din această țară.
Pentru proiectarea și darea în funcțiune au trebuit rezolvate o serie de probleme tehnice. Deoarece producția de azbest necesită o climă uscată, instalația a fost amplasată lîngă orașul Cochabamba, la 400 m de mină. Valoarea proiectului a fost de 1,5 mil. dolari, din care UNIDO a alocat 1 mil.

★

* * *

din țările socialiste

În R. P. Polonă, la Chorzow, s-a pus recent în funcțiune o instalație pentru producerea metanolului, cu o capacitate de producție de 100 000 t/an. Noua instalație folosește ca materie primă gazele naturale, iar ca procedeu, un proces de joasă presiune.

★

În cadrul unor convenții încheiate cu S.U.A., se prevede dezvoltarea colaborării pe linie de cercetare între oamenii de știință polonezi și cei din S.U.A., în special, în domeniul carbochimiei (gazificarea și cocsificarea cărbunilor) și al petrochimiei. De asemenea, se prevede ca schimbul de mărfuri între Polonia și S.U.A. să sporească la un miliard dolari în anul 1976 și, respectiv, la două miliarde dolari în 1980.

★

Cea de-a 46 instalație de acid sulfuric livrată la cheie în străinătate de R. P. Polonă a fost contractată în luna octombrie de către R. S. Cehoslovacă. Alte 40 de instalații de acid sulfuric exportate de polonezi sînt în funcțiune în U.R.S.S., R. D. Germană, R. P. Ungară, R. S. Cehoslovacă, Tunisia etc.

★

Pentru construirea noului complex de fibre poliesterice de la Pila au existat două variante: dimetiltereftalatul sau acidul tereftalic. Pînă în prezent, în Polonia, există două instalații de DMT, și anume una la Blachownia, folosind procedeul I C I, și una la Torun, folosind procedeul Witten. Pentru noua instalație s-a ales tot varianta DMT, întrucît s-a constatat că acidul tereftalic este mai scump. În prezent se fac cercetări pentru îmbunătățirea procedeului de fabricare a DMT și se apreciază că la Pila se va folosi o tehnologie originală de fabricare a acestui produs.

★

În cadrul cooperărilor bilaterale, Combinatul petrochimic de pe Tisa (R. P. Ungară) produce etilenă folosind ca materie primă țițeiul importat din U.R.S.S. Etilena produsă este transportată pe conducte la Combinatul chimic de la Kalush-U.R.S.S., unde este transformată în clorură de vinil și apoi în PVC. O parte din PVC rezultat este exportat în Ungaria.

★

La Kralupy, în apropiere de Praga, a fost pusă în funcțiune o nouă rafinărie de țiței, care folosește ca materie primă țițeiul furnizat de Uniunea Sovietică prin „Conducta Prieteniei". Această rafinărie a fost construită cu utilaje livrate și de R. P. Polonă și R. S. F. Iugoslavia.

★

În Uniunea Sovietică s-a descoperit un nou mare zăcămînt de gaze naturale în sudul deșertului Karakum, Republica Turkmenă. După estimări preliminare, rezervele de gaze naturale ale acestui zăcămînt ating 130 000 mil.m^3.

★

În cadrul Combinatului chimic „Buna" de la Schkopau R. D. Germană se construiește o instalație de oxid de etilenă cu o capacitate de producție de 100 000 t/an. Procedeul, proiectarea, catalizatorii și asistența tehnică sînt acordate de către grupul Scientific Design, grupul Volst Alpine fiind furnizorul general al instalației.

▲ ▲ ▲

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Influența preadsorbției asupra adsorbției unor combinații organice pe site moleculare. A fost studiată influența unor molecule preadsorbite asupra desfășurării procesului de adsorbție și a valorilor-limită de adsorbție în cazul tiofenolului, respectiv al dibutilsulfurii, din *n*-octan. Drept preadsorbant s-au folosit: apă, amoniac și metilamină. Sitele moleculare luate pentru experimentare au fost zeosorb 4A și 13X, precum și formele lor rezultate prin schimb ionic. S-a constatat că preadsorbția înrăutățește capacitatea de adsorbție și micșorează vitezele de sorbție. Este interpretată influența preadsorbantului.

Wolf, F. și Bergk, K. — H., Chem. Tech. (Berlin), 26, nr. 11, noiemb. 1974, p. 707—709.

Influența alcoolilor asupra formării de micelii de către agenți activi de suprafață neionici, în soluții apoase. Pînă în prezent există puține date cu privire la influența alcoolilor asupra concentrației micelare critice a agenților activi de suprafață neionici. În lucrare a fost studiată influența metanolului, etanolului, *n*-propanolului, *n*-butanolului și *n*-pentanolului asupra formării de micelii, în cazul unor polioxietilenlaurileteri avînd diferite lungimi de catene de etilenoxid ($n = 6$, 11, 20 și 30). Concentrația micelară critică în amestecuri de alcool și apă a fost determinată prin metoda tensiunii superficiale. Căldurile de formare a miceliilor au fost stabilite prin măsurători colorimetrice, directe. S-a constatat că metanolul și etanolul măresc concentrația micelară critică, pe cînd un adaos de *n*-propanol, *n*-butanol și *n*-pentanol determină scăderea acestuia. Se consideră că influența metanolului și a etanolului în sensul scăderii concetrației micelare critice se datorește slăbirii legăturilor hidrofobice. Totuși, intervine și o influență secundară, cauzată de partea polioxietilenică a agentului activ de suprafață.

Nishikido, N., Moroi, Y., Uehara, H. și Matura, R., Bull. Chem. Soc. Japan, 47, nr. 11, noiemb. 1974, p. 2 634 — 2 638.

Activitatea superficială a halogenurilor de tetra-*n*-alchilamoniu în soluții apoase. Influența hidratării hidrofobice. Proprietățile fizice ale soluțiilor apoase de săruri de tetra-*n*-alchilamoniu pot fi studiate pe baza modificărilor structurale provocate de săruri în apă. Studiindu-se activitatea superficială a unor serii omologe de cloruri, bromuri și ioduri de tetra-*n*-alchilamoniu (R_4NX) în soluții apoase, la 25°C, s-a constatat că sărurile de Me_4NX nu manifestă activitate superficială și, deci, pot fi considerate săruri simple, pe cînd sărurile de Et_4NX și ale omologilor superiori au activitate superficială, care crește cu numărul atomilor de carbon din alchili. Tensiunile superficiale pentru soluțiile apoase de săruri de Me_4NX sînt numai în mică măsură influențate de specia de contraion (Cl^-, Br^-, J^-), spre deosebire de sărurile de Et_4NX, $PrNX$ și Bu_4NX, unde influența anionilor, pentru același cation, asupra activității superficiale crește în ordinea $J^- > Br^- > Cl^-$.

Tamaki, K., Bull. Chem. Soc. Japan, 47, nr. 11, noiemb. 1974, p. 2 764—2 767.

Studii asupra dizolvării anodice a cuprului în soluții de acid acetic anhidru. II. Influența ionilor de clorură. Cercetîndu-se dizolvarea anodică a cuprului în soluții de acid acetic anhidru conținînd clorură de litiu, s-a constatat că cuprul este oxidat numai la cupru (I), iar supravoltajele de transfer și de difuziune sînt comparabile. Se deduce că ionii Cu^+ formează cloruri complexe de tipul $CuCl_2^-$.

Kiss, L. și Varsányi, M. L., Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 83, (2), 1974, p. 165—170.

Spectrele electronice ale cristalelor de perilenă. Autorii au studiat spectrele de absorbție și de emisie ale formelor α și β ale perilenei și prezintă spectrele de joasă temperatură în planul (001) și o analiză detaliată a spectrelor de vibrație. Pentru a determina coeficientul de absorbție s-au efectuat măsurători de difracție în planurile (001) și (110), respectiv (110), aplicînd transformarea Kramers-Kronig. Rezultatele au evidențiat o tranziție intermoleculară CT în regiunea 27 000 cm^{-1}. Spectrele de emisie la 4,2 K redau cîteva caracteristici particulare ale mecanismului de emisie a cristalelor α, asemănător cu cel al monomerului.

Tanaka, J., Kishi, T. și Tanaka, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 47, nr. 10, oct. 1974 p. 2 376—2 381.

Studiul căilor de inițiere a procesului de oxidare a cumenului în fază lichidă, în prezența catalizatorilor de platină și paladiu. Principalele produse de reacție care iau naștere în procesul de oxidare în fază lichidă a cumenului, în prezența negrului de paladiu și a negrului de platină, precum și a paladiului și a platinei depuși pe suport de oxid de aluminiu, sînt: hidroperoxidul de cumen, dimetilfenilcarbinolul și acetofenona. Viteza de oxidare a cumenului în prezența catalizatorilor arătați, depuși pe suport, este cu un ordin de mărime mai mare decît în prezența acelorași metale aflate în stare pură. Inițierea procesului de oxidare a cumenului în prezența catalizatorilor de Pt și Pd se bazează pe reacția dintre oxigen și hidroperoxidul de cumen cu catalizatorul.

Norikov, I. D. și Smirnova, A. L., Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 12, dec. 1974, p. 2 688—2 691.

INGINERIE CHIMICĂ

Cercetarea proprietăților fizico-mecanice ale materialelor pulverulente. În calculul și proiectarea utilajelor pentru diferite tehnologii din industria chimică, legate de obținerea, transportul și depozitarea materialelor pulverulente, se impune o caracterizare precisă a proprietăților fizico-mecanice ale acestora. Folosind o aparatură creată special în acest scop (se dau schemele), au fost elaborate metodele care permit determinarea unghiului de taluz, a coeficientului de frecare internă și a rezistenței specifice de alunecare a materialelor pulverulente cu granulație fină. Se prezintă valorile experimentale determinate pentru negru de fum, talc, carbonat de calciu și polietilenă pulbere.

Karnaușenko, L. I., Platonov, P. N., Kornev, N. K. Panin, G. A. și Madestov, B. S., Izv. Vîsșih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him Tehnol., 17, nov. 1974, p. 1 721—1 724.

Căi noi pentru antecalculul performanțelor schimbătoarelor de căldură. Sînt prezentate probleme referitoare la antecalculul performanțelor unor schimbătoare de căldură pe baza proprietăților termodinamice și de transport ale substanțelor, teoriilor transferului de căldură și mecanicii curgerii. Spre deosebire de trecut, cînd proiectarea schimbătoarelor de căldură era efectuată pe baza unor corelații rezultate din date experimentale — corelații obținute din funcții algebrice de coeficienți de rezistență și de condițiile locale — în prezent se pot stabili corelații prin modele de computere ale proceselor de transfer de căldură. În acest scop, se introduc informații de bază în programul computerului cu care se rezolvă ecuațiile diferențiale. Sînt date indicații pentru noi modele de computere pentru curgeri bi- și tridimensionale, care prezintă avantaje în economie.

Spalding, D. B., Chem. Ing. Tech., 46, nr. 23, dec. 1974, p. 969—975

Modelarea unor procese catalitice eterogene în faza gazoasă în reactoare tubulare politrope. VII. Comparație între diferite modele de reactoare pentru sinteza clorurii de vinil. În vederea comparării unor modele de reactoare, s-a formulat un model de reactor staționar pentru sinteza clorurii de vinil din acetilenă, care, datorită derivatelor reduse de calcul, este adecvat pentru studii de parametri și calcule de optimizare. Sînt discutate diferitele influențe calitative și cantitative ale amestecurilor axiale, rezistențelor la

transport granulă-gaz, dependenţelor locale ale valorilor maselor, parametrilor de transport etc.

Henkel, K. D., Wolff, W., Adler, R. şi Hertwig, K., Chem. Tech. (Berlin), **26**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 681—682.

Distribuţia şi dispersia radială a unui lichid în flux bifazic, echicurent, în strat de umplutură. Au fost studiate distribuţia şi dispersia radială a unui lichid în flux bifazic, echicurent, într-un strat de umplutură format din bile cu diametrul de 6 mm, ţinîndu-se seamă că mărimea lor este similară cu a particulelor de catalizatori folosiţi în reactoarele catalitice industriale. S-a constatat că, la o viteză mică de curgere a gazului, distribuţia lichidului în umplutură este destul de uniformă, pe cînd la viteze mai mari, curgerea lichidului are loc mai mult în zona centrală, descrescînd spre peretele coloanei, probabil, datorită curgerii preferenţiale a gazului în această regiune periferică.
Dispersia radială, măsurată prin concentraţia radială a unui trasor injectat în mijlocul coloanei, descreşte cu creşterea vitezei de curgere a gazului, mai ales la viteze mari de curgere a lichidului. Un flux de gaz concurent măreşte raportul dintre componentul axial şi cel radial al vitezei de curgere a lichidului de umplutură.

Specchia, V., Rossini, A. şi Baldi, G., Ing. Chim. Ital., **10**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 171—176.

Formarea bulelor de gaz la presiuni de sistem înalte. Înţelegerea perioadei de formare a bulelor de gaz prin orificii cufundate într-un lichid este esenţială pentru analiza unor procese care implică un contact gaz-lichid.
A fost urmărită formarea unor bule de bioxid de carbon sub apă, prin orificii cu diametrul de 1,6, 3,2 şi 4,8 mm, la viteze de curgere a gazului cuprinse între 1 şi 30 cm^3/s şi la presiuni de peste 2,0 MN/m^2. S-a constatat că, la aceeaşi viteză volumetrică de curgere, o creştere de presiune cauzează formarea unui număr mai mare de bule de gaz, dar de dimensiuni mai mici, ceea ce se explică prin creşterea efectului momentului gazului asupra procesului de formare a bulelor. Formarea de bule la viteze mari de curgere pare să fie cauzată de interacţiunea intensivă şi coalescentă lîngă orificiu.
În modelul propus pentru creşterea bulelor de gaz s-a ţinut seama de inerţia lichidului care înconjoară bulele, momentul gazului şi presiunea din camera de gaz.

La Nauze, R. D. şi Harris, I. J., Trans. Inst. Chem. Engrs., **52**, nr. 4, oct. 1974, p. 337—340.

Utilizarea eficientă a energiei la uscare. Ţinînd seama de recenta creştere a costului energiei, autorul analizează diferitele tipuri de uscătoare, sub aspectele realizării unei diferenţe maxime între temperaturile de intrare şi ieşire, reducerii la minimum a gazelor evacuate prin recirculare, folosirii uscării directe şi reducerii pierderilor prin radiaţie şi convecţie, posibilităţii adoptării sistemelor de uscare în contracurent în două trepte etc. Se prezintă căi optime pentru tehnicile de uscare în sistemele cu uscătoare pneumatice în circuit închis şi uscătoare în suspensie. Eficienţa uscătoarelor este analizată şi sub aspectul variaţiei (scăderii) debitului de alimentare. Autorul arată fazele fluxului de uscare în care sînt posibile intervenţii în vederea economisirii energiei.

Noden, D., Processing, **20**, nr. 12, dec. 1974, p. 25—27.

COROZIUNE

Probleme actuale privind coroziunea în industria chimică. Se prezintă principalele aspecte legate de combaterea coroziunii în industria chimică, privite atît din punctul de vedere al utilajelor tehnologice, cît şi al elementelor de construcţie, în general. Se subliniază, ca o caracteristică generală, tendinţa de înlocuire a metalelor şi aliajelor anticorosive, scumpe şi deficitare, prin materiale sintetice (pe bază de grafit, materiale plastice ş.a.), specifice pentru fiecare tehnologie în parte.

Pollo, I., Chemik, **27**, nr. 9, 1974, p. 330—333.

CHIMIE ANORGANICĂ

Apa şi perhidrolul — proprietăţi fizice şi termodinamice. Autorii prezintă comparativ, grafic, proprietăţile fizice şi termodinamice ale apei şi perhidrolului, folosind, după caz, date experimentale, date calculate, corelate şi verificate experimental, şi numai date corelate. În afară de parametrii critici, sînt prezentate, ca funcţii de temperatură: tensiunea de vapori, căldura de vaporizare, conţinutul caloric, densitatea, tensiunea superficială, viscozitatea, conductivitatea termică, căldura de formare şi energia liberă de formare. Pentru fiecare dintre parametri, sînt indicate funcţiile de corelare folosite. Se analizează concordanţa cu datele publicate în literatura de specialitate.

Yaws, C. şi Setty, H. S. N., Chem. Eng., **81**, nr. 27, dec. 1974, p. 67—74.

Extracţia stronţiului cu ajutorul acizilor monocarboxilici. S-a cercetat extracţia stronţiului cu ajutorul unor acizi monocarboxilici (valerianic, capronic, caprilic, caprinic, oleic, izovalerianic, α-etilcapronic, 5-metil-2-izopropilhexenic-2, α,α-dimetiloleic). S-a stabilit că lungimea radicalului alifatic normal nu influenţează capacitatea de extracţie a acizilor respectivi. Radicalii ramificaţi şi cei cu legături duble prezintă o capacitate de extracţie mai scăzută. Extracţia stronţiului cu ajutorul acizilor monocarboxilici are loc conform ecuaţiei:

$$Sr^{2+}_{ap.} + 4H_2O_{ap.} + 3(HA)_{2org.} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows (SrA_2.4HA.4H_2O)_{org.} + 2H^{+}_{ap.},$$

în care HA este acidul monocarboxilic.

Mihailicenko, A. I., Klimenko, M. A. şi Fedulova, T. V., J. Neorg. Him., **19**, nr. 12, dec. 1974, p. 3 344—3 348.

Obţinerea hidrogenului arsenat prin reducerea triclorurii de arsen cu hidroboratul de sodiu. S-a cercetat sinteza hidrogenului arsenat conform reacţiei, efectuate în mediu apos:

$$AsCl_3 + 3NaBH_4 + 9H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow AsH_3 + 3H_3BO_3 + 3NaCl + 9H_2.$$

S-au stabilit următoarele condiţii optime ale procesului: raport molar $NaBH_4$:$AsCl_3$ minimum 4; concentraţia $AlCl_3$ în masa de reacţie — maximum 0,4 mol/l; temperatura — ambiantă. Randamentul de obţinere a AsH_3 este de circa 70%.

Kulakov, S. I., Zaburdeaev, V. S., Sokolov, E. B. şi Frolov, I. A., J. Neorg. Him., **19**, nr. 12, dec. 1974, p. 3 229—3 231.

Sinteza compuşilor $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ şi $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. S-au cercetat condiţiile de formare a compuşilor $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ şi $12CaO \cdot Al_2O_3$, din fază topită, în vid. S-a stabilit că $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ se formează numai în absenţă de oxigen, prin menţinerea topiturii timp de circa o oră, la temperatura de 1500°C. Compusul $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ se formează din topituri aflate în mediu oxidant. În aer, acest compus se topeşte la 1455°C. Au fost cercetate roentgenogramele compuşilor sintetizaţi.

Cemekova, T. I. şi Udalov, I. P., Neorg. Materiali, **10**, nr. 12, dec. 1974, p. 2 191—2 193.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Obţinerea monocristalelor de carbură de siliciu prin sinteză directă din carbon şi siliciu. A fost pus la punct procedeul de obţinere a monocristalelor de carbură de siliciu, SiC, prin sinteză directă din elementele componente. Creşterea monocristalelor de SiC s-a realizat într-un creuzet de grafit, în vid, la temperaturi de 2300—2600°C. S-au cercetat mecanismele proceselor de transport de masă şi de creştere a monocristalelor de SiC. Procedeul elaborat permite obţinerea unor pelicule epitaxiale cu carac-

teristici bune, putînd fi utilizat, de asemenea, pentru alierea SiC cu activatori de luminiscență (Sc, Be), care se introduc în cantități corespunzătoare în șarja inițială de Si.

Tairov, I. M., Tvetkov, V. F. și Hlebnikov, I. I., Neorg. Materiali, **10**, nr. 12, dec. 1974, p. 2 148—2 150.

Obținerea peliculelor monocristaline de GaAs din fază gazoasă în prezența vaporilor de apă. S-a stabilit că pentru obținerea unor pelicule epitaxiale de GaAs din fază gazoasă se poate utiliza, drept agent de transport, apa, în stare de vapori. Se presupune că transportul GaAs are loc conform reacției:

$$2GaAs + H_2O \rightleftarrows Ga_2O + As_2 + H_2,$$

care decurge în condiții optime la temperaturi de 780—790°C și la o presiune a vaporilor de apă $p = 6{,}2 \cdot 10^{-3}$ atm. Peliculele obținute sînt foarte netede și prezintă o densitate redusă a dislocațiilor (circa $1 \cdot 10^3$ cm^{-2}).

Kovda, A. V., Neorg. Materiali, **10**, nr. 12, dec. 1974, p. 2 117—2 120.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Dizolvarea electrochimică a galenei în mediu acid și bazic. În vederea punerii la punct a unor noi tehnologii de extragere și de separare a metalelor neferoase din minereurile de Pb-Zn și Pb-Cu-Fe, s-a cercetat dizolvarea electrochimică a galenei (PbS) în electroliți acizi (HCl 5 M; HNO_3 1,5 M) și bazici (NaOH 2 M). Cele mai bune rezultate s-au obținut în soluții de HCl, în care dizolvarea anodică a plumbului din minereu are loc cu un randament de 97—98%, la densități de curent de circa 60 mA/cm^2. Temperatura de lucru nu are o influență sensibilă asupra randamentelor de extracție.

Mazalov, I. F., Rojdestvenskaia, Z. B., Simson, T. F. și Medvedeva, G. D., J. Pricl. Him., **47**, nr. 12, dec., 1974, p. 2 691—2 694.

Obținerea hidrogenului și a oxidului de carbon din amestecul CH_4 și CO_2, prin descărcări electrice cu scîntei. A fost elaborată o nouă tehnologie de obținere a H_2 și CO, folosind drept materii prime CH_4 și CO_2, într-un reactor prevăzut cu doi electrozi de cărbune, între care se produc descărcări electrice cu scîntei. Conversia amestecului de reacție inițial s-a efectuat în prezența unui catalizator, format din particule de cocs pe care s-a depus nichel. Catalizatorul era menținut în suspensie de către amestecul gazelor de reacție. Condițiile optime ale procesului sînt: temperatura 1100°C; viteza volumetrică a gazului $\omega = (5—7) \cdot 10^3 \cdot h^{-1}$; raportul molar CH_4: CO_2 = 1:1. Se atinge un grad de conversie de 100%. Consumul de energie electrică este de 5 kWh/Nm^3 ($CO + H_2$) pentru procesul efectuat fără recuperare de căldură și scade pînă la 2,5—2,7 kWh/Nm^3, în cazul unei recuperări de căldură de 70%.

Ganz, S. N., Parhomenko, V. D. și Kimișko, V. I., Izv Vîșșih Ucebn. Zavadeni., Him. i Him. Tehnol., **17**, nr. 11, nov. 1974, p. 1 669—1 771.

CHIMIE ORGANICĂ

Cercetări cu privire la descompunerea termică a clorurii de metilen. Descompunerea termică a clorurii de metilen reprezintă interes atît științific, cît și tehnic. Lucrarea reprezintă o contribuție la elucidarea mecanismului pirolizei clorurii de metilen. Cercetările experimentale au fost efectuate la diferite temperaturi și raporturi suprafață/volum, în aparatură de cuarț. S-a ajuns la concluzia că reacția este înlănțuită, ramificată și degenerată, constînd, în principiu, din patru etape: inițierea — cu o energie de activare de 62,5 kcal/mol — care este etapa determinantă de viteză; propagarea, care se produce prin radicali liberi, cu energie de activare de 1,32 kcal/mol; ramificarea, care este influențată de temperatură, și întreruperea. Se pare că suprafața de cuarț exercită o anumită influență catalitică în toate etapele reacției, evaluate în funcție de raporturile suprafață/volum. Se presupune că pereții recipientului pot să aibă un rol important atît la promovarea, cît și la formarea de radicali precum și, indirect, la întreruperea reacției, prin obținerea unor structuri grafitice.

Santacesaria, E., Morini, A. și Carrà, S., Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 747—753.

Mecanismul oxidării unor cetone alifatice cu cloramină-T. Au fost efectuate cercetări asupra mecanismului oxidării cu cloramină-T, în mediu alcalin, a trei cetone alifatice: metilizopropilcetona, metil-*n*-propilcetona și etilizopropilcetona. A fost urmărită influența concentrației reactanților, a concentrației alcaliilor și a solventului asupra vitezei de reacție. Pe bază de argumente se trage concluzia că, prin interacțiunea unui anion enolic al cetonei cu o moleculă de cloramină-T, se formează, în prima etapă, un intermediar, care reacționează apoi rapid cu altă moleculă de cloramină-T, pentru a da produsele de reacție.

Sharma, R. K., Bose, A. K. și Mushran, S. P., Bull. Acad., Pol. Sci., **22**, nr. 10, 1974, p. 889—893.

Ciclotrimerizarea catalitică a etilenei pînă la benzen. S-a efectuat calculul echilibrului termodinamic al reacției de ciclotrimerizare a etilenei și etanului, precum și al reacției de ciclodimerizare a propenei și propanului pînă la benzen. Din calcule a rezultat că, la presiune atmosferică, într-un larg interval de temperatură, echilibrul reacțiilor $3C_2H_4 \rightleftarrows C_6H_6 + 3H_2$ și $2C_3H_6 \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$ este total deplasat spre dreapta. S-a cercetat activitatea catalitică a catalizatorilor Pt/Al_2O_3 asupra procesului de ciclotrimerizare a etilenei, stabilindu-se că rezultate optime se obțin folosind catalizatori cu platină depusă pe Al_2O_3 nefluorată. Randamentul de obținere a benzenului din etilenă este de 11,2%.

Braghin, O. V., Preobrajenski, A. V. și Liberman, A. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 12, dec. 1974, p. 2 751—2 757.

Mecanismul formării ciclopentanilor pe catalizatori de platină-oxid de aluminiu. S-au cercetat transformările catalitice ale 3-metilpentanului și 3-metilpentenei-2, în prezența catalizatorului bifuncțional Pt/Al_2O_3 (0,6% Pt), în intervalul de temperaturi de 275—400°C. În prezența catalizatorului Pt/Al_2O_3, în curent de H_2, are loc ciclizarea 3-metilpentenei 2 și a 3-metilpentanului în metilcicloheptan. S-a stabilit că, în această transformare, un rol important îl are H_2. S-a emis ipoteza că pe catalizatorii Pt/Al_2O_3 reacția de dehidrogenare a alcanilor C_5 are loc, parțial, prin închiderea directă a ciclului, care ia naștere pe baza celor cinci atomi de carbon ai alcanilor.

Braghin, O. V., Preobrajenski, A. V., Gostunskaia, I. V Tovmasian, V. G., Liberban, A. L. și Kazanski, B. A. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 12, dec. 1974, p. 2 746—2 751.

MEDICAMENTE

Derivați 2,6-bis-benzimidazolici, o nouă clasă de substanțe cu activitate terapeutică. Prin reacția dintre 5-clor-2-nitroanilină și N-metilpiperazină se poate obține un compus care, prin hidrogenare la un derivat al *o*-fenilendiaminei, poate fi folosit la sinteza unor derivați benzimidazolici, substituiți în poziția 6 cu un rest de N-metilpiperazină. Cercetările efectuate au arătat că atunci cînd două cicluri benzimidazolice sînt legate în pozițiile 2 și 6 apare și o activitate biologică, care a fost testată în diferite cazuri. Sînt date metodele de sinteză și caracteristicile acestor noi derivați 2,6-bis-benzimidazolici.

Loewe, H. și Urbanietz, J., Arzneim.-Forsch. (Drug. Res.), nr. 12, dec. 1974, p. 1 927—1 933

COLORANȚI

Studiul umectabilității coloranților de dispersie. S-a urmărit dispersabilitatea particulelor de coloranți prin măsurarea umectabilității, respectiv a unghiului

de contact. Se descrie metoda de măsurare a unghiului de contact format de o picătură de apă pe suprafaţa colorată. Unghiul de contact creşte cu gradul de etoxilare.

Wolf, F. şi Koch, U., Z. Chem., **14**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 448—450

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Proprietăţile acizilor tiociano- şi mercaptoariloxialcanocarboxilici şi ale derivaţilor acestora. În vederea sintetizării unor noi preparate fungicide, s-a cercetat o serie de compuşi sulfo-organici. Folosind metoda bazată pe reducerea clorurilor de sulfonil, s-au obţinut compuşii corespunzători ai acizilor mercaptoariloxialcanocarboxilici. Prin acţiunea bromocianurii asupra unor compuşi mercaptanici, s-au obţinut derivaţii tiocianici corespunzători. Se prezintă principalele caracteristici ale unui număr de 36 de compuşi sulfo-organici noi şi metodele de sinteză utilizate. S-a stabilit că o acţiune fungicidă puternică (testată pe culturile de cartofi infectate cu *Phytophtora infestans)* o au de exemplu următoarele preparate: 4—HS—C_6H_4—O—CH_2—$COOCH_3$; 4—HS—C_6H_4—O—CH (CH_3)—$COOCH_3$; NCS—2,5—Cl_2—4—NCS—C_6H_2—O—CH_2—$COOCH_2$.

Tippe, A. şi Eckstein, Z., Przem. Chem., **53**, nr. 11, noiemb. 1974 p. 675—679.

LACURI ŞI VOPSELE

Posibilităţi de obţinere a acizilor dicarboxilici preparaţi prin metatezare din esterii unor acizi graşi. Metatezarea esterilor unor acizi graşi este o cale de sinteză a acizilor dicarboxilici nesaturaţi cu catenă lungă. Astfel, prin metatezarea oleatului de metil rezultă un derivat de 1,18-dimetil-9-octadecen care a fost apoi esterificat cu 1,2-propandiol. Poliesterul obţinut poate fi vulcanizat cu sulf sau cu peroxid de dibenzoil. El nu poate fi, însă, copolimerizat cu stiren. Din diacidul 9-octadecenic-1,18 a fost preparată diamida respectivă, care poate reacţiona cu o răşină epoxidică sau cu paraformaldehidă.

Van Thiel, J. M., Boelhouwer, C., Farbe, Lack, **80**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 1 028—1 029.

Contribuţii la elucidarea influenţei donorului asupra proceselor de copolimerizare cationică. Adaosul de donor se manifestă asupra sistemelor de copolimerizare în două moduri. Cînd interacţiunea donorului cu ionul mai activ este mai puternică decît cu ionul mai puţin activ, formarea complexului între ioni şi donor duce la o nivelare a activităţii ionilor faţă de monomeri. În situaţia în care primează interacţiunea cu ionul mai stabil, are loc o egalizare a vitezelor de reacţie.

Hallpap, P. şi Heublein, G., Z. Chem; **14**, nr. 11, noiemb. 1974, p. 438—440.

Studiul structurii spirale a polivinilencarbonatului obţinut prin polimerizare în faza solidă. Au fost calculate energiile de conformaţie a catenelor polivinilen-carbonatului treo-, eritro-, izo- şi sindiotactic. Spectrele în I.R. ale polimerilor obţinuţi prin polimerizare în fază solidă şi în fază lichidă diferă în regiunea 2800—3000 cm^{-1}. Polimerul obţinut în fază solidă prezintă două vîrfuri. Suprafaţa integrală a vîrfului de la 3000 cm^{-1} este de trei ori mai mare decît cea de la 2 937 cm^{-2}. S-a ajuns la concluzia că produsul primar al polimerizării eterogene topotactice în stare solidă este o spirală eritro-sindiotactică, cu o axă de translaţie 3_1 paralelă cu planul molecular al cristalului. Gradul de cristalinitate a polimerului precipitat este de 50%. Rezultatele au fost confirmate prin măsurători şi calcule de densitate.

Cser, F., Mag. Kém. Folyóirat, **80**, nr. 12, dec. 1974, p. 549—556.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Şanse de substituţie calitativă şi cantitativă pentru cocsochimie. Trecerea de la petrochimie la carbochimie este legată de serioase probleme tehnico-economice, ca: rezervele de cărbuni, investiţiile pentru realizarea unor capacităţi de producţie etc. Interesantă ar fi, în primul rînd, obţinerea de amoniac şi metanol, ţinîndu-se seama că pe cale petrochimică şi pe cale carbochimică rezultă produse identice. Pentru obţinerea de materii prime pentru chimia organică ar putea fi importantă sinteza Fischer — Tropsch, în special pentru industria detergenţilor, apoi pentru obţinerea de etilenă şi propenă etc.

Pe baza unor discuţii referitoare la diverse aspecte economice, comparative, pe plan european şi chiar mondial, se trage concluzia că numai o parte din producţia petrochimică actuală ar putea fi înlocuită cu o producţie carbochimică.

Schulze, J., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 23, dec. 1974, p. 975—981.

Formaldehida concentrată la costuri reduse. Se prezintă avantajele tehnologiei de obţinere a formaldehidei concentrate (50%), prin dehidrogenarea-oxidarea metanolului pe catalizator de argint, la 590—650°C, urmată de distilare şi absorbţie. Reactorul de conversie, care conţine catalizatorul de Ag cristalizat, este aşezat direct pe cazanul recuperator de căldură, făcînd parte integrantă din acesta. Produsul finit conţine în mod normal 200 p.p.m. acid formic; acest conţinut poate fi micşorat la sub 20 p.p.m., prin trecere peste un anionit. Gazele reziduale de la absorbţie conţin 75% N_2, 20% H_2 şi 5% CO (în volume) şi, deşi puterea lor calorifică nu este decît de circa 500 kcal/m^3, prin arderea lor poate fi acoperit necesarul de abur al instalaţiei în proporţie de 50% (P = 14 kgf/cm^2). Prin folosirea gazelor reziduale drept combustibil se elimină integral problemele de poluare.

Thorne, Y. şi Hall, M., Processing, **20**, nr. 12, dec. 1974, p. 13—15

Acrilonitrilul — sinteză şi utilizare. Sînt descrise diferitele metode de sinteză a acrilonitrilului, insistîndu-se, în special, asupra sintezei din propenă. Se dă o atenţie deosebită catalizatorilor folosiţi în practică, atît celor pe bază de Bi_2O_3 şi MoO_2 cît şi celor din $(HO_2)Sb_3O_7$, şi se explică mecanismul sintezei. În final este prezentată pe larg importanţa acrilonitrilului în industria materialelor plastice şi a fibrelor sintetice.

Mücke, M., Chem. für Labor. Betrieb. nr. 1, ian. 1975, p. 10—14.

CHIMIE ANALITICĂ

Spectrofluorometria clorofilelor cu laser. A fost realizat un nou aparat pentru determinarea cantitativă a fluorescenţei de slabă intensitate a moleculelor de pigment, respectiv un spectrofluorometru cu laser. Fasciculul de excitaţie este generat fie de un laser He/Cd (441,6 nm), fie de un laser He/Ne (632,8 nm). Sistemul permite decelarea fluorescenţei unor soluţii diluate de ordinul a 10^{-12} mol/l. Marea sensibilitate a aparatului face posibil studiul spectrelor de emisie a clorofilei în stare monomoleculară sau solidă; folosind rotorul de polarizare încorporat în aparat, pot fi prevăzute orientaţiile posibile ale moleculelor.

Leblanc, R., Galinier, G. şi colab., Can. J. Chem., **52**, nr. 22, noiemb. 1974, p. 3 723—3 727.

POLUARE. APE REZIDUALE

Despre reacţia dintre oxizii de azot şi oxidul de carbon în prezenţa catalizatorilor pe bază de oxid de fier. S-a stabilit posibilitatea epurării gazelor reziduale

cu un conținut de oxizi de azot ($NO + NO_2$) de pînă la 0,1%, prin reacția de reducere a acestora cu CO, la temperaturi de 200—350°C, în prezența catalizatorilor de fier. Catalizatorii necesari se prepară prin impregnarea suportului de Al_2O_3 cu azotat de fier, urmată de un tratament termic. Activitatea catalitică maximă se obține la un conținut de 10—15% Fe_2O_3 în catalizator. La temperatura de lucru de circa 300°C, gradul de reținere a oxizilor de azot este mai mare de 95%.

Nekrici, E. M. și Grebinicenko, N. G., J. Pricl. Him., **47**, nr. 12, dec. 1974, p. 2 756—2 758.

Dimensionarea optimă a instalațiilor de stripare a apelor acide. Autorii au cercetat îndeaproape procesul de stripare cu abur sau cu gaze de ardere a apelor reziduale din instalațiile petrochimice rafinării și cocserii, care conțin sulfuri, polisulfuri, cloruri, fenoli, hidrocarburi, amoniac și hidrogen sulfurat. Ei au elaborat un program de calculator care permite dimensionarea coloanei de stripare în funcție de cheltuielile de exploatare anuale ale întregii instalații.

Yäveläinen, M. și Koskinen, S., Kemia-Kemi, **1**, nr. 12, dec. 1974, p. 796—797.

Extragerea mercurului din ape reziduale cu ajutorul cărbunilor modificați. S-a cercetat posibilitatea purificării de mercur a apelor reziduale folosind drept material absorbant cărbunii reziduali rezultați în urma procesului de piroliză și tratați cu acid sulfuric. S-a stabilit că absorbantul folosit se caracterizează printr-o activitate ridicată de absorbție și o mare selectivitate față de ionii de mercur din diferite soluții, putînd fi utilizat atît pentru purificare de ioni de Hg^{2+}, cît și pentru separarea unor metale grele, ca Hg, Cu, Fe. Au fost trasate izotermele de absorbție și s-au determinat coeficienții de repartiție pentru Hg^{2+}, Cu^{2+} și Fe^{3+} în soluții de HNO_3 de diferite concentrații (0,02; 0,05; 0,1 și 0,5 N).

Krivcik, Z. A. și Ermolenko, N. F., J. Pricl. Him., **17**, nr. 12, dec. 1974, p. 2 646—2 650.

DIVERSE

Contribuție la înlocuirea fosfaților din detergenți. Au fost studiate proprietățile de spălare a unor detergenți, care, în loc de fosfați, conțin un copolimer din aldehidă maleică și acetat de alil (Coplex). Comparînd comportarea acestor detergenți cu cele a unor detergenți analogi cu conținut de tripolifosfat, a rezultat că în cazul în care copolimerul, în prealabil hidrolizat cu sodă, este adăugat în proporție de 10—20% (masă), detergenții respectivi au tot atît de bune proprietăți de spălare, albire, împiedicare de încrustări etc., și în plus, atacă mai puțin țesăturile.

Milster, H. și Sommer, U., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **100**, nr. 24, dec. 1974, p. 631—634.

Studiul unor parametri ai anvelopelor cu profil lat 300—15, cu carcasă din cord poliamidic, pentru autocare și electrocare. Au fost realizate anvelope cu profil lat 300—15 cu carcasa poliamidică, determinîndu-se raza de alunecare. S-au cercetat regimul de temperaturi, variația presiunii de lucru și comportarea anvelopei la diferite viteze și sarcini de exploatare.

Relevski, L. Him., i Ind., **46**, nr. 12, dec. 1974, p. 390—392.

Studiul comportării adezivilor pentru structuri de rezistență sub sarcină permanentă și în medii agresive. Autorul aduce o contribuție la dezvoltarea tehnicilor de încercare la tensiune în sistemele metal-rășină supuse mediilor agresive. Se descriu tehnicile de executare a epruvetelor folosite la determinarea forțelor ce acționează în stratul de lipire și a rigidității transversale. Metodele elaborate se bazează pe determinarea tensiunilor pe baza parametrilor de rigiditate a adezivului, corectați cu coeficienți dependenți de caracteristicile mediului agresiv.

Krieger, R. Jr., Adhäsion, **18**, nr. 12, dec. 1974, p. 363—370.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60 CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont viramant 30040900, BN R.S.R., filiala sectorului I; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4 4304

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele pe care le discută realizarea în cele mai bune condiții a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de Partid și de Stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătățire a calității produselor, mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografie; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul și construcția utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea și întreținerea utilajului chimic.

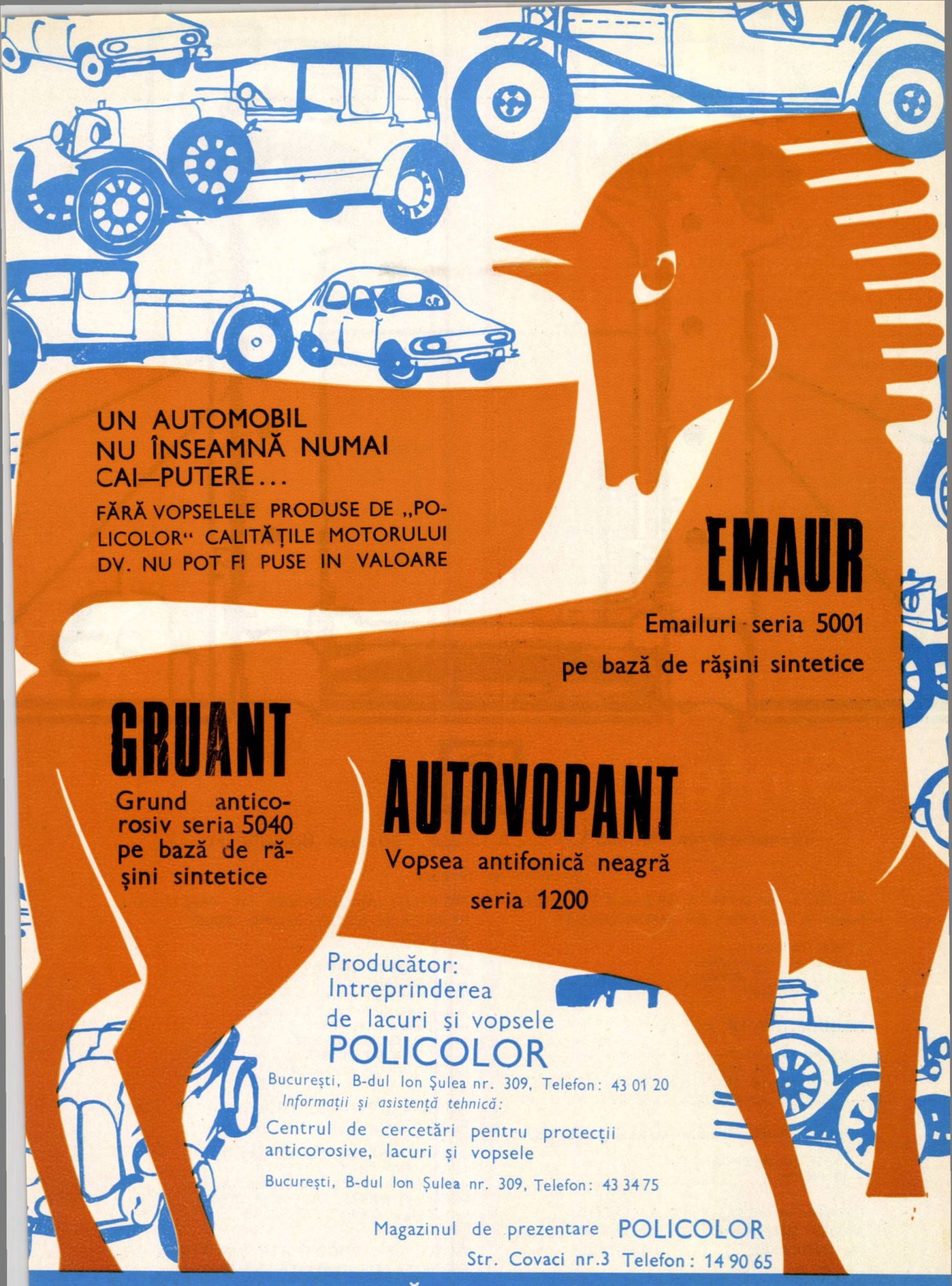
V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI.

VI. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VIII. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de chimie trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.



UN AUTOMOBIL
NU ÎNSEAMNĂ NUMAI
CAI—PUTERE...

FĂRĂ VOPSELELE PRODUSE DE „POLICOLOR" CALITĂȚILE MOTORULUI DV. NU POT FI PUSE IN VALOARE

EMAUR

Emailuri seria 5001
pe bază de rășini sintetice

GRUANT

Grund anticorosiv seria 5040 pe bază de rășini sintetice

AUTOVOPANT

Vopsea antifonică neagră
seria 1200

Producător:
Intreprinderea
de lacuri și vopsele
POLICOLOR

București, B-dul Ion Șulea nr. 309, Telefon: 43 01 20

Informații și asistență tehnică:

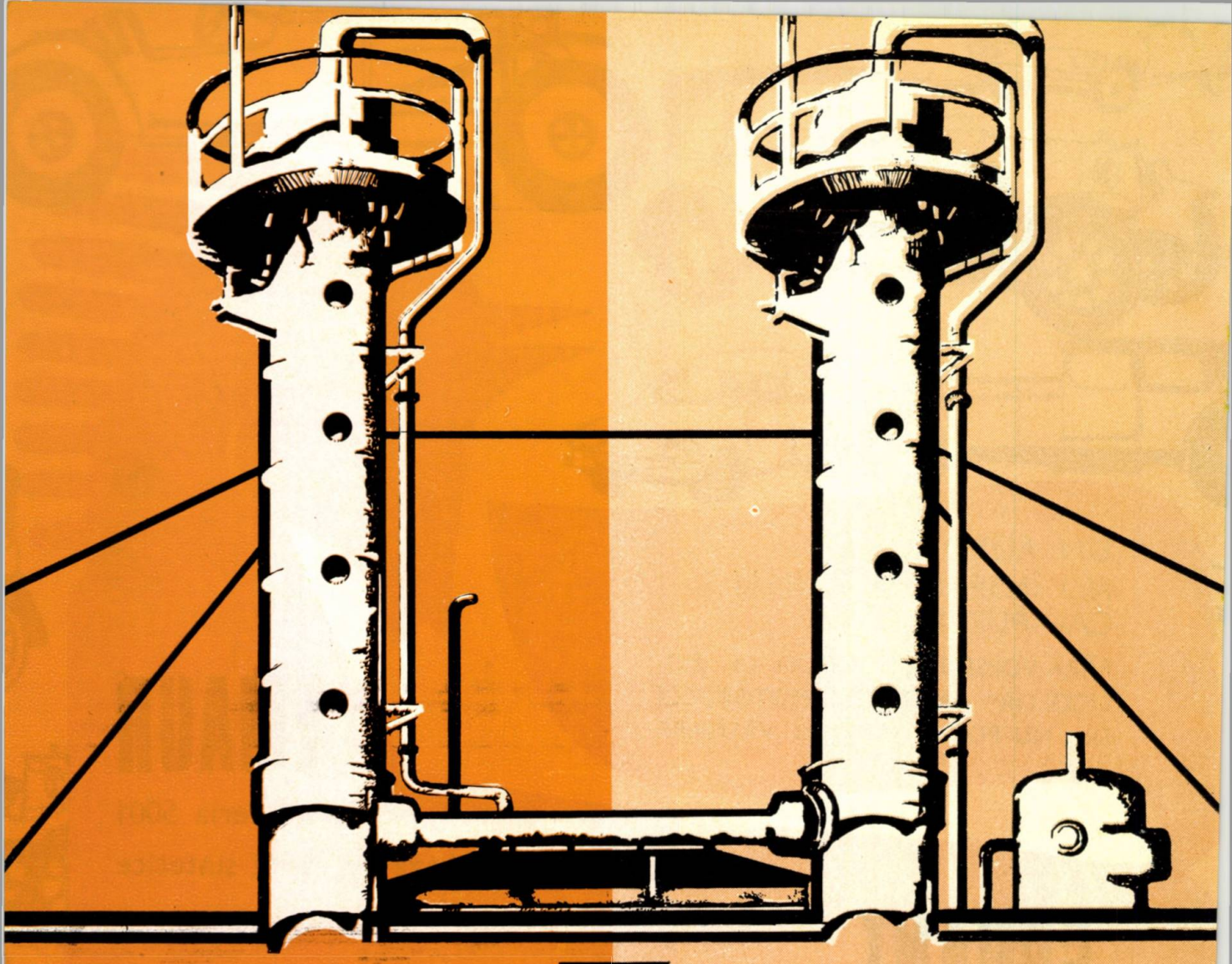
Centrul de cercetări pentru protecții anticorosive, lacuri și vopsele

București, B-dul Ion Șulea nr. 309, Telefon: 43 34 75

Magazinul de prezentare POLICOLOR
Str. Covaci nr.3 Telefon: 14 90 65

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI

Bd. Ion Șulea, 246, București



Sinteza Sinteza

Intreprinderea chimică SINTEZA-Oradea, Şoseaua Borşului km. 7

produce şi livrează :

PRODUSE DE SINTEZĂ ORGANICĂ — DESTINATE INDUSTRIEI DE MEDICAMENTE:

— ACID SALICILIC
— ACID ACETILSALICILIC
— BENZOAT DE SODIU
— ACID BENZOIC

HALOGENURI DE ALCHIL:

— CLORURĂ DE ETIL
— CLORURĂ DE METIL
— BROMURĂ DE ETIL
— BROMURĂ DE METIL

ANTIDĂUNĂTORI PENTRU AGRICULTURĂ:

— INSECTICIDE ORGANOFOSFORICE
— IERBICIDE

LACURI ŞI VOPSELE PE BAZĂ DE ULEI ŞI RĂŞINI SINTETICE CU LARGĂ UTILIZARE ÎN INDUSTRIE ŞI CA BUNURI DE LARG CONSUM

PIGMENŢI ANORGANICI DE PRECIPITARE PE BAZĂ DE CROM, PLUMB, ZINC, ŞI OXIZI:

— GALBEN DE CROM
— VERDE DE CROM
— CROMAT DE ZINC
— TETRAOXICROMAT DE ZINC
— ALBASTRU DE FIER
— OXID NEGRU DE FIER
— OXID ROŞU DE FIER
— OXID VERDE DE CROM

AUXILIARI PENTRU INDUSTRIA DE MASE PLASTICE:

— CARBONAT DE CALCIU TRATAT
— CAOLINĂ TRATATĂ
— SULFAT TRIBAZIC DE PLUMB TRATAT
— FTALAT BIBAZIC DE PLUMB TRATAT
— STEARAT BIBAZIC DE PLUMB

AMBALAJE LITOGRAFIATE DIN TABLĂ COSITORITĂ DE DIFERITE DIMENSIUNI

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANŢI ŞI LACURI

Bd. Ion Şulea, 246, Bucureşti

un „mu-u-u!" hotărît mastitelor la vaci !

CLOXACILINA

Antibiotic din grupa penicilinelor semisintetice, cu activitate ridicată față de germenii Gram-pozitivi care produc frecvent mastitele la vacă,

suspensie

*

MIBAZON

Activitate antibacteriană ridicată față de unii germeni Gram-pozitivi și Gram-negativi, răspunzători de producerea mastitelor la animale și, îndeosebi, la vacă.

OXITETRACICLINA

Antibiotic cu spectru larg de activitate, cu acțiune bacteriostatică față de bacterii Gram-pozitive și Gram-negative, care produc infecțiile glandei mamare la animale.

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea, 246, București

CARBON BLACK * NOIR DE FUMEE

ROMANIAN

РУМЫНСКАЯ САЖА

RUMÄNISCHER RUSS

HOLLÍN RUMANA

ROUMAIN

REBONEX

Rebonex®,
superior product with excellent qualities and performances!

Producer

COMBINATUL
PETROCHIMIC
PITEŞTI

Şos. Giurgiului 127
Tel. 32049
Telex: 018236;
018248
ROMANIA

Exporter

CHIMIMPORTEXPORT

Bd. Republicii 10
Tel. 160636
Telex: 011184;
011185
Bucureşti
ROMANIA

Negru de fum Rebonex®,
produs superior cu înalte calităţi şi performanţe

ÎNSEAMNĂ:

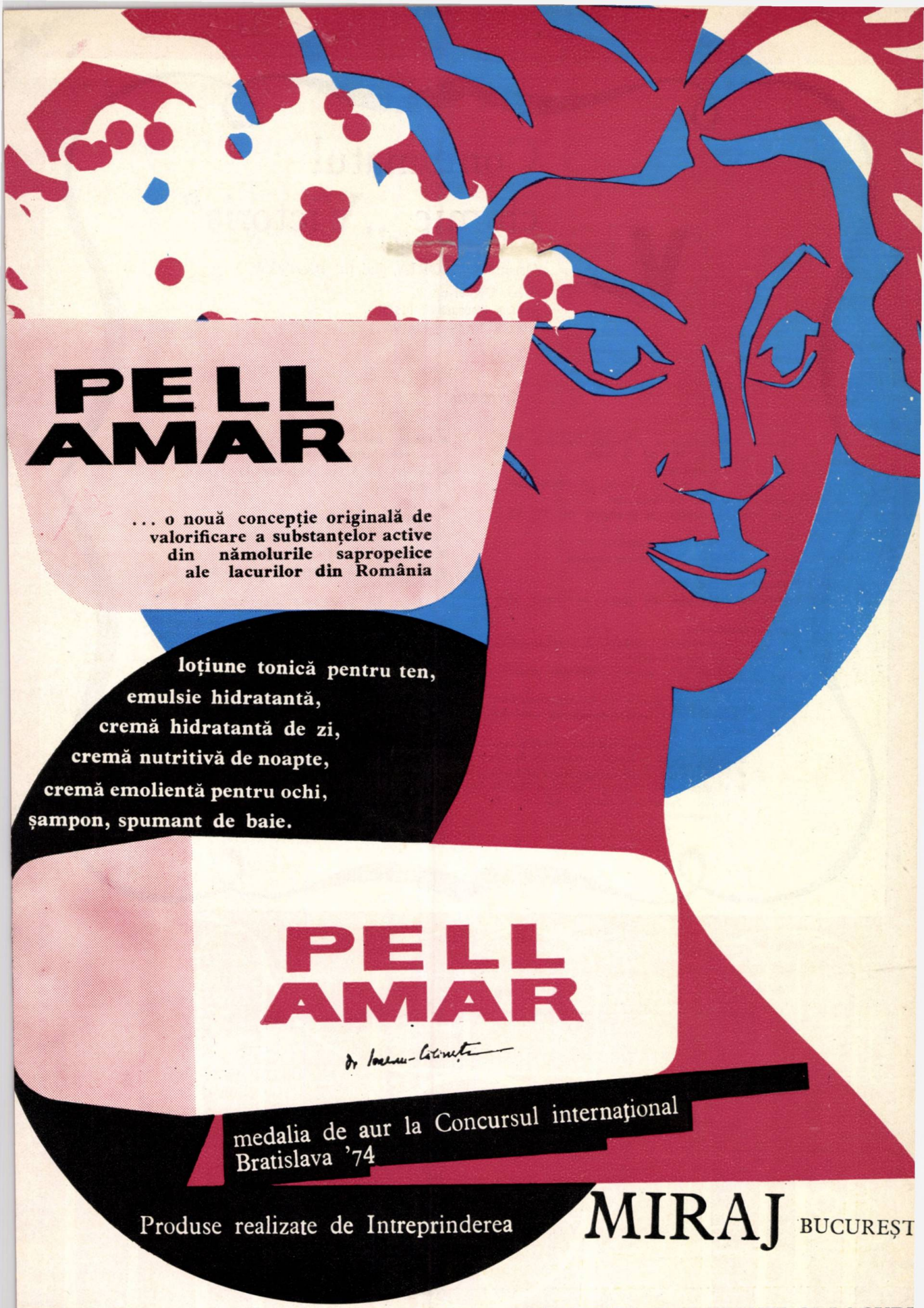
- realizarea la un nivel superior a tuturor tipurilor de anvelope;
- o bogată gamă sortimentală de articole tehnice din cauciuc

Negru de fum Rebonex®,

ASIGURĂ:

- un randament excepţional în exploatare

REBONEX


PELL
AMAR
... o nouă concepție originală de valorificare a substanțelor active din nămolurile sapropelice ale lacurilor din România
loțiune tonică pentru ten,
emulsie hidratantă,
cremă hidratantă de zi,
cremă nutritivă de noapte,
cremă emolientă pentru ochi,
șampon, spumant de baie.
PELL
AMAR
medalia de aur la Concursul internațional Bratislava '74
Produse realizate de Intreprinderea MIRAJ BUCUREȘT
NTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea 246, București

Combinatul chimic „Victoria"

Orașul VICTORIA, județul BRAȘOV
Aleea Uzinei nr. 8,
telefon interurban 11120
telex 012615 — 012619

livrează:

amoniac comprimat și în soluție de 20 și 25%
acid azotic tip 49, 96 și 98%
azotat de amoniu tehnic
bicarbonat de amoniu tehnic și alimentar
sulfat și hidrat de hidrazină
acid sulfuric pentru acumulatori tip 37, 92 și 98
sulfit de sodiu tehnic anhidru
sulfisol (soluție de sulfit de sodiu)
metanol
formol tip 29 și 37
fenoform (amestec de fenol cu formol concentrat)
paraformaldehidă
hexametilentetramină tehnică și farmaceutică
adezivi ureo-formaldehidici:

- Urelit P — pentru încleierea plăcilor aglomerate
- Urelit C — pentru încleierea placajelor
- Urelit R — pentru încleierea lemnului la rece

rășini ureo-formaldehidice modificate:

- Urelit HM — pentru industria hîrtiei
- Urelit IS — pentru împîsliturl de sticlă
- Viopret TR — pentru apreturi textile

rășini furanice pentru miezuri de turnătorie:

- Urelit FR-1 și FR-2 cu întărirea la rece, pentru fontă
- Urelit FR-3 cu întărire la rece, pentru oțel
- Urelit FC-2 cu întărire la cald întăritor pentru rășini;

rășini schimbătoare de ioni

- Vionit CS-3 cationit puternic acid
- Vionit CS-32 cationit puternic acid macroporos
- Vionit CC-1 cationit slab acid
- Vionit CC-11 cationit slab acid macroporos
- Vionit AT-1 anionit puternic bazic
- Vionit AT-11 anionit puternic bazic macroporos

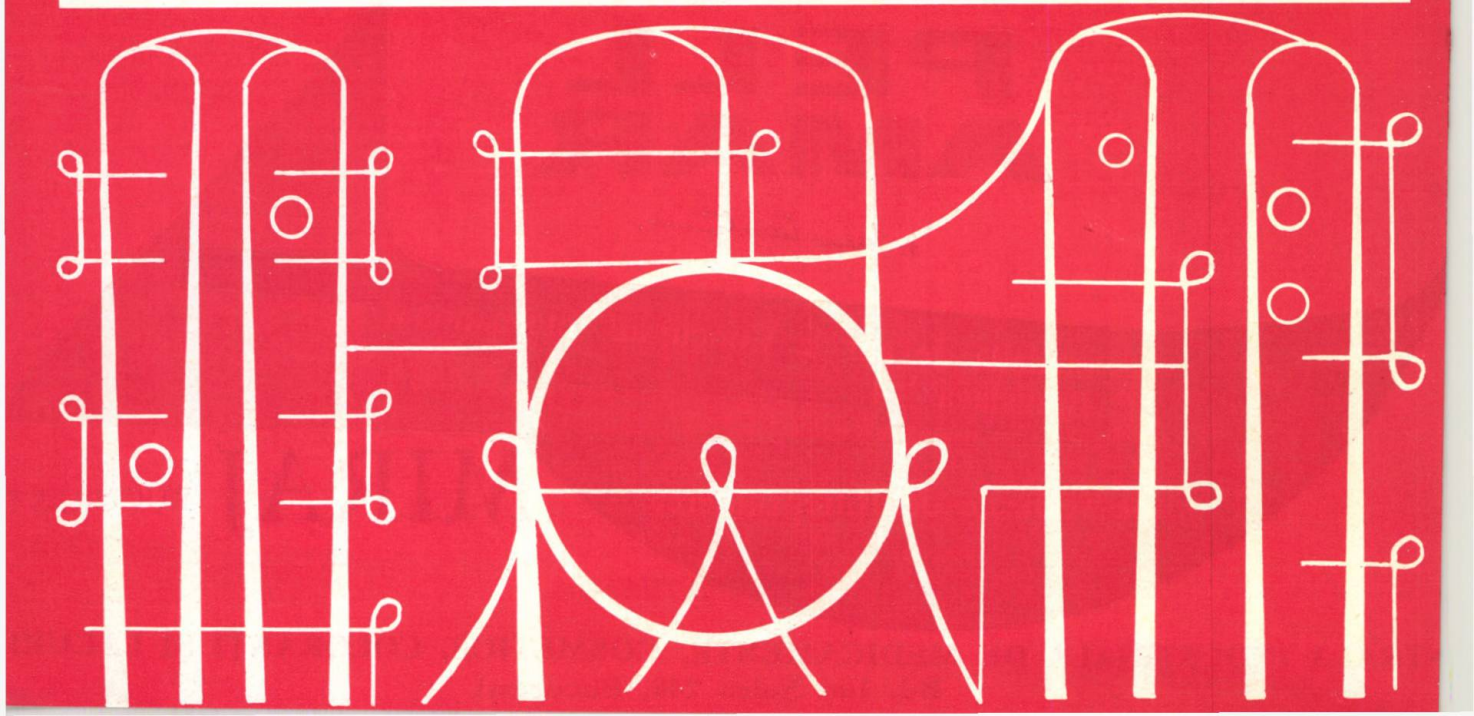
Nitroceluloză pentru lacuri:

- umectată cu etanol, plastifiată, pigmentată, în diferite culori, solvită

Clei de nitroceluloză pentru industria încălțămintei
Produse prelucrate din materiale plastice:

- plase, saci, butoaie din polietilenă, țevi P.V.C. și polietilenă ⌀40 — 50 — 63

Bisulfitformaldehidă
Rășini fenoformice
Anilină — Derivați ai anilinei.



INTREPRINDEREA DE LACURI ŞI VOPSELE

AZUR — TIMIŞOARA

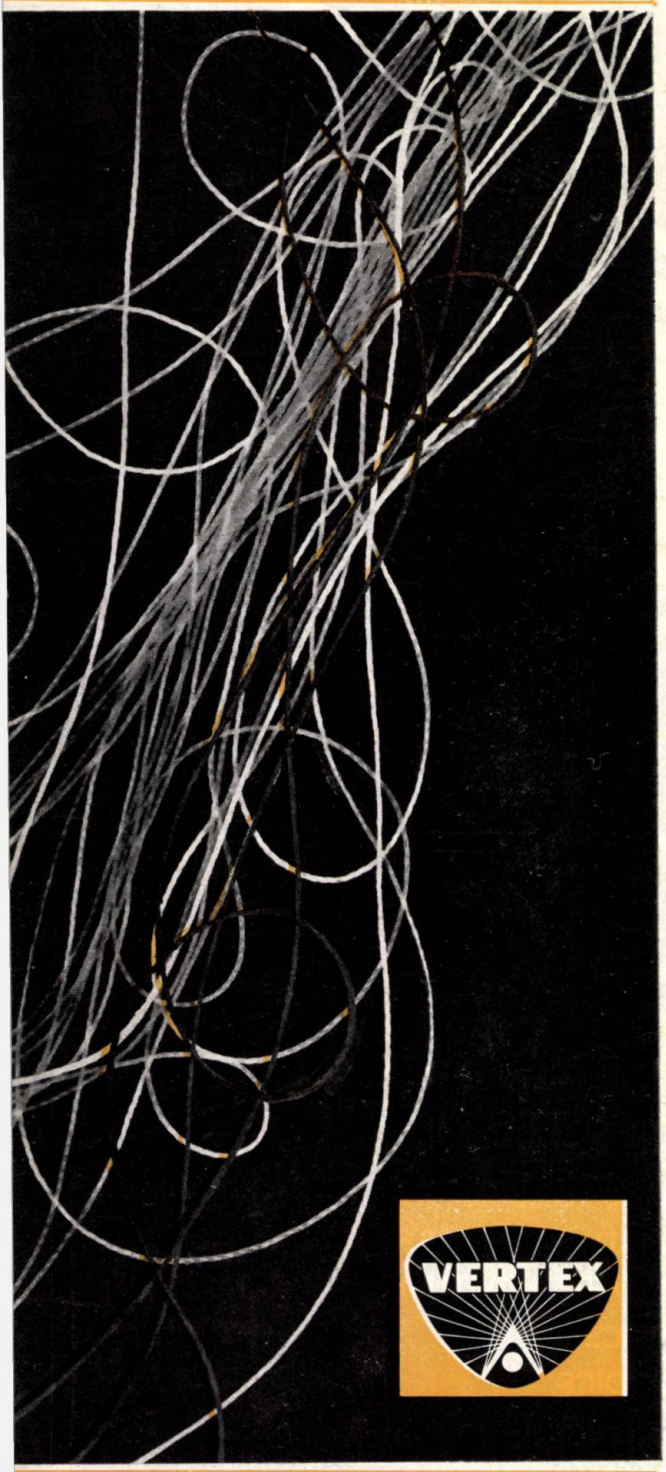
Splaiul Peneş Curcanul 3—5, Telefon: 30760,
telex: 013202

Originalitate
Frumusețe
Eficacitate
Rezistență
Accesibilitate

- CHITURI PE BAZA DE ULEI
- VOPSELE PE BAZĂ DE ULEI
- VOPSELE REFRACTARE PENTRU TURNĂTORIE
- GRUNDURI ALCHIDICE CU USCARE LA AER
- VOPSELE INTERMEDIARE
- EMAILURI ALCHIDICE CU USCARE LA AER
- EMAILURI PENTRU LOCOMOTIVE DIESEL — ELECTRICE
- EMAILURI PENTRU CALORIFERE
- E MAILURI — IMITAȚIE LOVITURI DE CIOCAN
- LACURI ALCHIDICE
- PRODUSE EPOXIDICE
- EMAILURI PERCLORVINILICE
- NITROLACURI PENTRU MOBILĂ
- NITROEMAILURI PENTRU CREIOANE
- NITROEMAILURI PENTRU METALE
- EGALIZATORI
- PRODUSE POLIURETANICE PENTRU ARTICOLE SPORTIVE
- EMAIL CLORCAUCIUC PENTRU MARCARE RUTIERĂ

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ŞI LACURI
Bd. Ion Şulea 246, Bucureşti

FIBRE DE MĂTASE DIN STILCLĂ •
UN MATERIAL AL PREZENTULUI
ȘI VIITORULUI



Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice:
— semitort de sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase de sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase de sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă—benzi de mătase din sticlă.

PRODUCĂTOR: VERTEX LITOMYŠL, SKLOPLAST, TRNAVA, CEHOSLOVACIA,
EXPORTATOR: GLASSEXPORT A. G. LIBEREC — CEHOSLOVACIA

The Romanian chemical industry

is present at the International Fair for Consumer Goods

tibco '75

11—18 May 1975 BUCHAREST

by its specialized foreign trade companies

CHIMIMPORTEXPORT

- Medicines and original pharmaceutical specialities
- Organic dyestuffs, paints and varnishes
- Cosmetics and perfumery products
- Soaps and detergents
- Insecticides and soda products for domestic use

DANUBIANA

- Tyres
- Technical rubber articles
- Articles processed from plastics
- Chemical fibres and yarns
- Chemical fertilizers

PETROLEXPORT

- White oils for cosmetic and medicinal use
- Paraffine
- Ceresine

THE PAVILION „C" WILL MEET YOU WITH HOSPITALITY

Combinatu Petrochimi Pitești

vă stă oricînd la dispoziție cu

INFORMAȚII

privind produsul său ARGETENA — marca înregistrată a poliet lenei de înaltă presiune;

MOSTRE

de ARGETENA I, produs di care prin injecție și suflare s obțin:

- conteinere
- vase pentru substanțe corosiv
- tuburi
- obiecte de uz casnic
- jucării
- flacoane

Cu ARGETENA I, se realizează de asemenea:

- căşerări
- acoperiri de cabluri
- ambalaje pentru industria ali mentară, chimică şi farma ceutică

ARGETENA

se exportă prin

CHIMIMPORTEXPORT

Bd. Republicii 1
Telefon 16 06 3
Telex: 011184, 01118
Bucureşt
ROMANIA

polietilenă românească

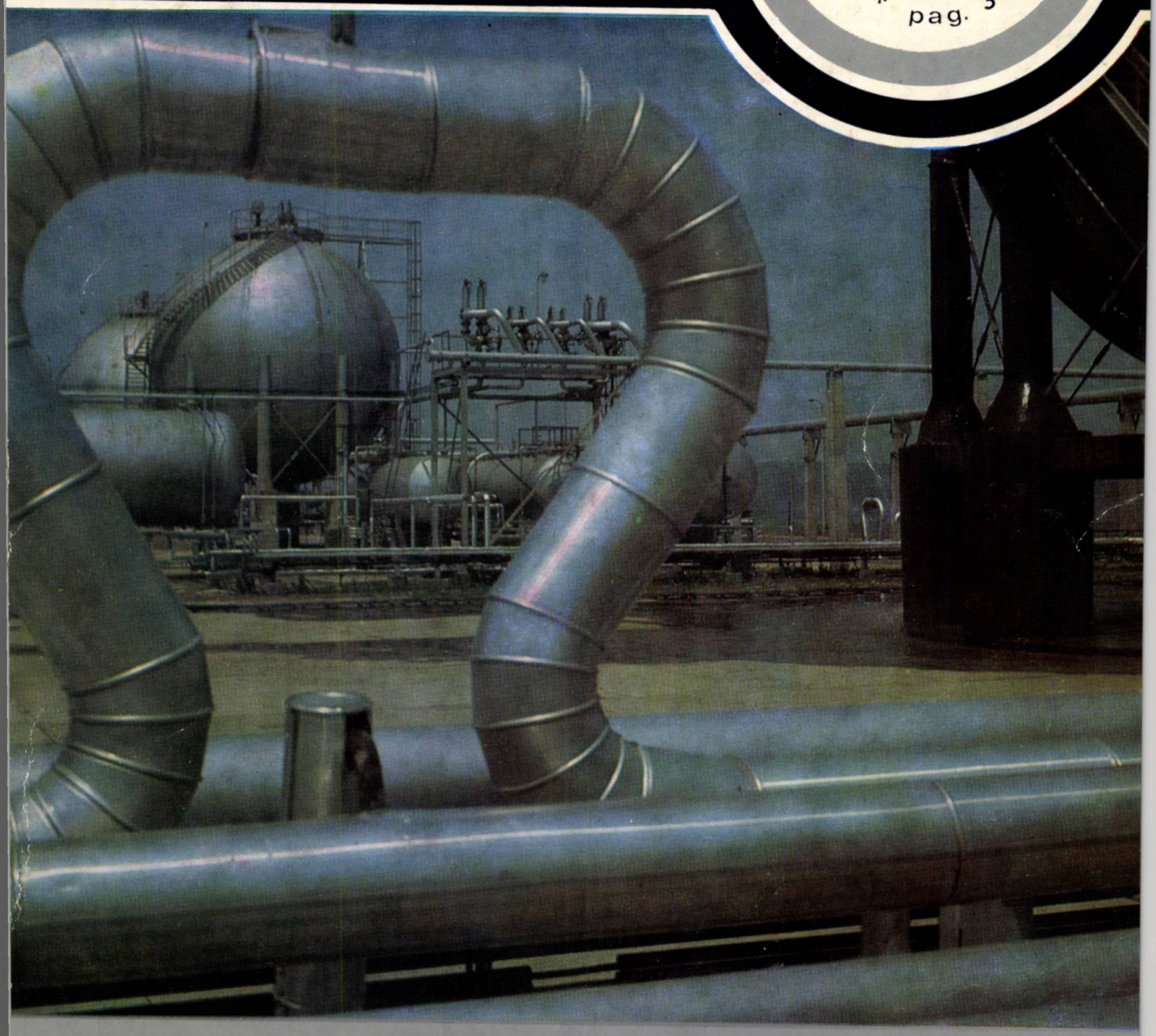
CFA
BRĂILA
ROMÂNIA
Şos. Vizirului km 10
Telelon: 16100, 31778
Telex: 55247
OMBINATUL DE FIBRE
ARTIFICIALE BRĂILA
CALITATE
FRUMUSEŢE
ACCESIBILITATE
Produce
• celofibră tip bumbac şi lînă pentru industria textilă • fire cord şi reţea cord viscoză pentru anvelope şi ţesături tehnice • celofan şi confecţii din celofan pentru ambalaje • carboximetilceluloză tehnică pentru foraje • carboximetilceluloză purificată pentru industria tex tilă, papetară, ceramică etc. • suflat de sodiu anhid pentru industria celulozei şi hîrtiei, textilă, ceramică • sulfură de carbon pentru industria de viscoză • acid su
Exportator ISCE DANUBIANA
Tel.: 49.50.60; Telex: 11489, 11749, 11842
Splaiul Independenţei, 202 A Bucureşti — ROMANIA

revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

REFERALVA

* mai 1975 *
5
* vol 26 * pag. 361-448

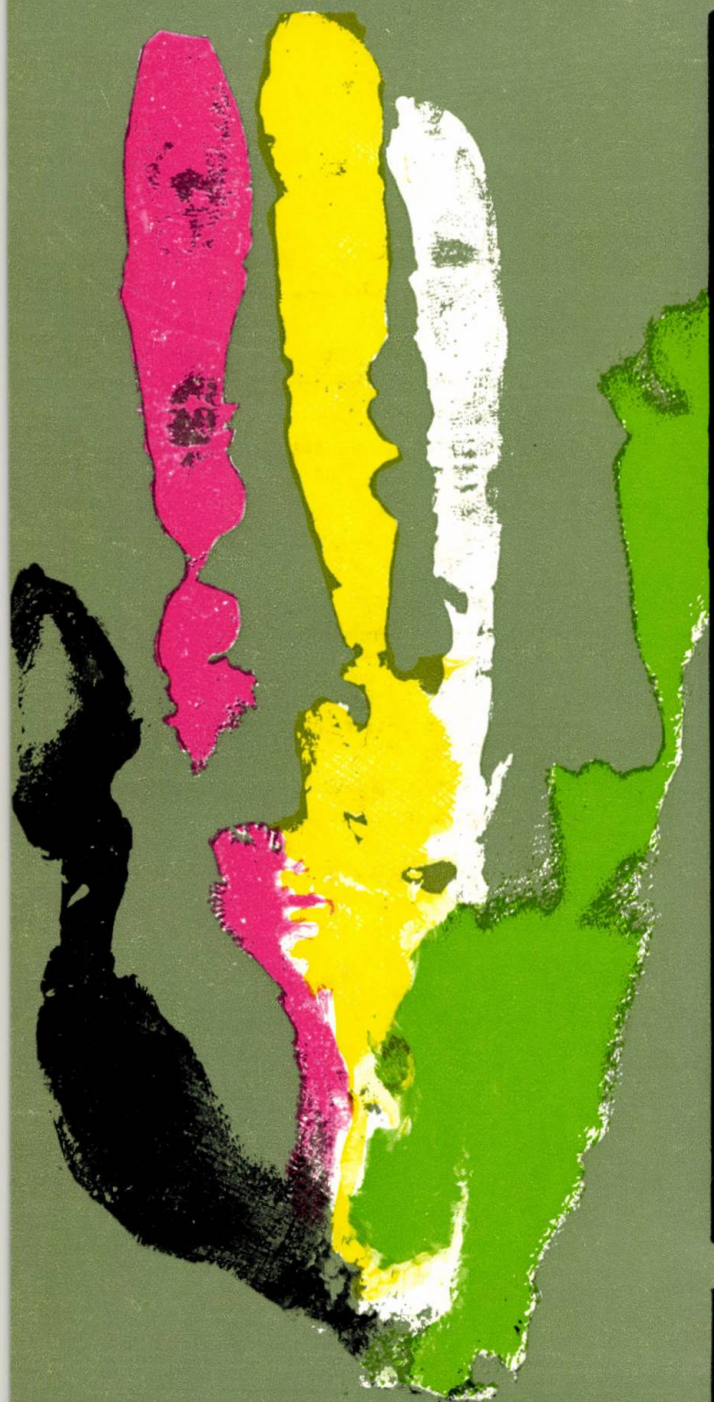


* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *

O MÎNĂ DE CULORI?

NU!

O BOGATĂ PALETĂ:



ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ
SINTEZA * ORADEA

Şos. Borşului km. 7

vă oferă

Lacuri şi vopsele pe bază de ulei şi răşini sintetice cu largă utilizare în industrie şi ca bunuri de larg consum:

LINOXIN
DUROL
INOL
IDEAL
DURAX
DERUGINOL

Pigmenţi anorganici de precipitare pe bază de crom, plumb, zinc:

GALBEN DE CROM
VERDE DE CROM
CROMAT DE ZINC
TETRAOXICROMAT DE ZINC
ALBASTRU DE FIER

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE, COSMETICE,
COLORANŢI ŞI LACURI
Bd. Ion Şulea 246, Bucureşti

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÉCIÓS 1893 ÉVI

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

mai 1975 * 5 * vol 26 * pag. 361-448

C. CÎRLOGANU
Cărbunele, importantă resursă energetică naturală şi din nou materie primă pentru industria chimică 361

ST. ANASTASIU, R. STOICA, B. ALBRECHT, E. MAURER, V. BURGHELEA şi A. SPIRIDON
Contribuţii în domeniul N-polioxietilen-alchilamidelor 367

E. DUTKAI
Termodinamica sintezei metilaminelor 371

T. SURDEANU şi D. C. CÖRMÖS
Consideraţii privind utilizarea unei alumine calcinate indigene de înaltă puritate în fabricarea porţelanului superaluminos. II 375

M. CONSTANTINESCU şi I. A. ATANASIU
Dizolvarea oţelului inoxidabil 18/10 în mediu acid, în curent ondulat. II. Influenţa parametrilor curentului ondulat 379

L. BADEA
Modelarea bilanţurilor de materiale ale schemelor tehnologice chimice formate din stadii de transformare şi stadii de separare 384

A. POP, P. DUMITRESCU şi D. PAVEL
Relaţii între studiul cineticii unor reacţii eterogene în reactor dinamic integral şi în reactor cu impulsuri 388

V. V. JINESCU şi M. RADEŞ
Evoluţia, progresele şi perspectivele reologiei. II 394

Z. MURGU, E. TVARDOCHLIB şi D. MURGU
Posibilitatea de înlocuire a diafragmelor de măsurare a debitelor prin tuburi Venturi 402

N. ENESCU
Site şi transportoare bimasice acţionate inerţial 407

S. ILIE şi EC. PÎRLIGRAS
Studiul coroziunii atmosferice a oţelului carbon folosind metode electrochimice 414

C. MANOLIU
Utilizarea sistemelor fără flacără în practica spectrofotometriei de absorbţie atomică 418

G. BALICA, H. PÂRVĂNESCU şi L. BĂLAN
Contribuţii la dozarea spectrofotometrică a sulfatiazolului 424

C. NICULESCU şi V. BUCUR
Metodă microscopică de determinare a gradului de impregnare la alumine catalitic-active 426

G. E. BAIULESCU, V. V. COŞOFREŢ şi C. CRISTESCU
Un nou electrod selectiv pentru ioni de argint cu membrană lichidă 429

ST. D. PĂUCESCU, M. D. ROTARU, H. CĂLDĂRARU şi V. VOINOV
Cromatografia în strat subţire a Azurului I (B) 433

M. PĂSCULESCU, I. MUNTEANU, GH. KALMUŢCHI şi C. TOMA
Determinarea Ni, V, Cr din petrol prin spectografia de emisie în ultraviolet 436

Noutăţi pe meridiane 439
Din ţarile socialiste 442
Documentare 445
Cronică 366, 383
Brevete 365, 417, 444
Recenzii 406

CONTENTS

C. CÎRLOGANU
Coal as an Important Natural Energetic Resource and Once Again a Raw Material for the Chemical Industry 361

ST. ANASTASIU, R. STOICA, B. ALBRECHT, E. MAURER, V. BURGHELEA, A. SPIRIDON
Studies on the N-Polyoxyethylene-Alkylamides 367

E. DUTKAI
The Thermodynamic of Methylamine Synthesis 371

T. SURDEANU, D. C. CÖRMÖS
Considerations on the Utilization of an Indigenous High-Purity Calcined Alumina in the Fabrication of Superaluminous Porcelain. 375

M. CONSTANTINESCU, I. A. ATANASIU
The Dissolution of the Stainless Steel 18/10 in Acid Medium in Undulated Current. II. Influence of the Parameters of Undulated Current 379

L. BADEA
Modelling of the Material Balances of the Chemical Flowsheets Composed of Transformation and Separation Stages 384

A. POP, P. DUMITRESCU, D. PAVEL
Relationships between the Study of the Kinetic of Some Heterogeneous Reactions in Integral Dynamic Reactor and in Pulsed Reactor 388

V. V. JINESCU, M. RADEŞ
The Evolution, Advances and Prospects of Rheology. II. 394

Z. MURGU, E. TVARDOCHLIB, D. MURGU
Possibilities of Replacing the Flow Measuring Diaphragms by Venturi Tubes 402

N. ENESCU
Inertially Driven Bimassic Sieves and Conveyors 407

S. ILIE, EC. PÎRLIGRAS
The Study of Atmospheric Corrosion of Carbon Steel Using Electrochemical Methods 414

C. MANOLIU
The Utilization of Flameless Systems in the Practice of Atomic Absorption Spectrophotometry 418

C. BALICA, H. PÄRVĂNESCU, L. BĂLAN
Contribution to the Photocolorimetric Determination of Sulphathiazole 424

C. NICULESCU, V. BUCUR
A Microscopic Method for Determining the Impregnation Degree in Catalytically Active Aluminas 426

G. E. BAIULESCU, V. V. COŞOFREŢ, C. CRISTESCU
A New Selective Electrode for Silver Ions with Liquid Membrane 429

ST. D. PĂUCESCU, M. D. ROTARU, H. CĂLDĂRARU, V. VOINOV
The Thin-Layer Chromatography of Azure I (B) 433

M. PĂSCULESCU, I. MUNTEANU, G. KALMUŢCHI, C. TOMA
Determining the Ni, V, Cr in Oil by U. V. Emission Spectrography 436

Those interested in getting in tuch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

К. КЫРЛОГАН
Уголь-важный энергетический рессурс и вновь сырье для химической промышленности 361

ШТ. АНАСТАСИУ, Р. СТОЙКА, Б. АЛБРЕХТ, Е. МАУРЕР, В. БУРГЕЛЯ, А. СПИРИДОН
К вопросу N-полиоксиэтилен-алхиламидов 367

Е. ДУТКАЙ
Термодинамика синтеза метиламинов 371

Т. СУРДЯНУ, Д. К. КЕРМЕС
В связи с применением отечественного кальцинированного глинозема высокой чистоты при производстве высокоглиноземистого фарфора 375

М. КОНСТАНТИНЕСКУ, И. А. АТАНАСИУ
Рзствореиие нержавеющей стали 18/10 в кислотной среде при волнистом токе. II. Влияние параметров волнистого тока 379

Л. БАДЯ
Моделирование материальных балансов химико-технологических схем состоящих из стадий изменения и стадий отделения 384

А. ПОП, П. ДУМИТРЕСКУ, Д. ПАВЕЛ
Соотношение между кинетикой ряда гетерогенных реакции в полностно динамическом и в импульсном реакторах 388

В. В. ЖИНЕСКУ, М. РАДЕШ
Развитие, прогресс и перспективы реологии 394

З. МУРГУ, Е. ТРАРДОХЛЕБ, Д. МУРГУ
Возможность замены диафрагм для измерения расходов трубками венутри 402

Н. ЕНЕСКУ
Бимассовые сита и конвейеры с инерциальным приводом 407

С. ИЛИЕ, ЕК. ПЫРЛИГРАС
Изучение атмосферной коррозии углеродистой стали применяя электрохимические методы 414

К. МАНОЛИУ
Применение безпламенной системы в практике атомной абсорбционной спектрофотометрии 418

К. БАЛИКА, Х. ПЫРВЭНЕСКУ, Л. БЭЛАН
К вопросу фотоколориметрического дозирования сульфатиазола 424

К. НИКУЛЕСКУ, В. БУКУР
Микроскопический метод по определению степени пропитки каталитически активного глинозема 426

Г. Е. БАЮЛЕСКУ, В. В. КОШОФРЕЦ, К. КРИСТЕСКУ
Новый селективный электрод для ионов серебра с жидкой мембраной 429

ШТ. Д. ПЭУЧЕСКУ, М. Д. РОТАРУ, Х. КЭЛДЭРАРУ, В. ВОИНОВ
Тонкослойная хроматография лазури I (B) 433

М. ПЭСКУЛЕСКУ, И. МУНТЯНУ, Г. КАЛМУЦКИ, К. ТОМА
Определение Ni, V, Cr, из нефти путем УФ эмиссионной спектрографии 436

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C. P. 2010

INHALT

C. CÎRLOGANU
Die Kohle, eine wichtige natürliche Energiequelle, erneut ein Rohstoff für die chemische Industrie 361

ST. ANASTASIU, R. STOICA, B. ALBRECHT, E. MAURER, V. BURGHELEA, A. SPIRIDON
Beiträge im Bereich der N-polyoxyäthylen-Alkylamide 367

E. DUTKAI
Thermodynamik der Methylaminsynthese 371

T. SURDEANU, D. C. CÖRMÖS
Erwägungen in bezug auf die Verwendung einiger einheimischen kalzinierten Tonerden mit hohem Reinheitsgrad für die Herstellung des superaluminösen Porzellans 375

M. CONSTANTINESCU, I. A. ATANASIU
Auflösung des Edelstahls 18/10 in sauerem Medium in Wellenstrom .II. Einfluss der Parameter des Wellenstroms 379

L. BADEA
Modellierung der Materialbilanz der, aus Umwandlungsstadien und Trennungsstadien gebildeten chemischen technologischen Schemata 384

A. POP, P. DUMITRESCU, D. PAVEL
Beziehungen zwischen der Untersuchung der Kinetik heterogener Reaktionen im dynamischen Integralreaktor und im Impulsreaktor 388

V. V. JINESCU, M. RADEŞ
Entwicklung, Fortschritte und Perspektiven der Rheologie .II 394

Z. MURGU, E. TVARDOCHLIB, D. MURGU
Möglichkeiten der Auswechslung der Messmembrane für Durchflussmenge durch Venturirohre 402

N. ENESCU
Zweimassenförderer und -siebe mit Beharrungsantrieb 407

I. ILIE, EC. PÎRLIGRAS
Untersuchung der atmosphärischen Korrosion des Karbonstahls durch elektrochemische Methoden 414

C. MANOLIU
Anwendung der flammlosen Systeme bei der atomaren Absorbtionsspektrophotometrie. 418

C. BALICA, H. PÂRVĂNESCU, L. BĂLAN
Beiträge zur photokolorimetrischen Dosierung des Sulfathiasols 424

C. NICULESCU, V. BUCUR
Mikroskopisches Bestimmungsverfahren des Impregnierungsgrads bei aktiven katalytischen Aluminiumoxyden 426

G. E. BAIULESCU, V. V. COŞOFREŢ, C. CRISTESCU
Neue selektive Elektrode für Silberionen mit flüssiger Membrane 429

ST. D. PĂUCESCU, M. D. ROTARU, H. CĂLDĂRARU, V. VOINOV
Dünnschichtchromatographie des Azurblaus I (B) 433

M. PĂSCULESCU, I. MUNTEANU, G. KALMUŢCHI, C. TOMA
Nachweis des Ni, V, Cr in Rohöl durch Emmissionsspektrographie in Ultraviolett 436

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

SOMMAIRE

C. CÎRLOGANU
Le charbon en tant que ressource énergétique naturelle et de nouveau comme matière première pour l'industrie chimique 361

ST. ANASTASIU, R. STOICA, B. ALBRECHT, E. MAURER, V. BURGHELEA, A. SPIRIDON
Contributions au domaine des N-polyoxyéthylène-alkylamides 367

E. DUTKAI
La thermodynamique de la synthèse des méthylamines 371

T. SURDEANU, D. C. CÖRMÖS
Considérations sur l'utilisation d'une alumine calcinée indigène d'une haute pureté à la fabrication de la porcelaine superalumineuse 375

M. CONSTANTINESCU, I. A. ATANASIU
La dissolution de l'acier inoxydable 18/10 en milieu acide et courant ondulé. II. L'influence des paramètres du courant ondulé 379

L. BADEA
Le modelage des bilans de matériaux des schémas technologiques chimiques formés de stades de transformation et de stades de séparation 384

A. POP, P. DUMITRESCU, D. PAVEL
Relations entre l'étude de la cinétique de certaines réactions hétérogènes dans un réacteur dynamique intégral et dans un réacteur pulsant 388

V. V. JINESCU, M. RADEŞ
Evolution, progrès et perspectives de la rhéologie. II. 394

Z. MURGU, E. TVARDOCHLIB, D. MURGU
Possibilités de remplacer les diaphragmes pour mesurer les débits par des tubes Venturi 402

N. ENESCU
Tamis et transporteurs bimassiques actionnés de façon inertiale 407

S. ILIE, EC. PÎRLIGRAS
Etude de la corrosion atmosphérique de l'acier carbone au moyen de méthodes électrochimiques 414

C. MANOLIU
L'utilisation des systèmes sans flamme dans la pratique de la spectrophotométrie d'absorption atomique 418

C. BALICA, H. PÂRVĂNESCU, L. BĂLAN
Contribution au dosage photocolorimétrique du sulfathiazole 424

C. NICULESCU, V. BUCUR
Méthode microscopique pour déterminer le degré d'imprégnation chez les alumines catalytiques actives 426

G. E. BAIULESCU, V. V. COŞOFREŢ, C. CRISTESCU
Un nouvel électrode sélectif pour ions d'argent à membrane liquide 429

ST. D. PĂUCESCU, M. D. ROTARU, H. CĂLDĂRARU, V. VOINOV
La chromatographie en couche mince de l'azur I (B) 433

M. PĂSCULESCU, I. MUNTEANU, G. KALMUŢCHI, C. TOMA
La détermination du Ni, du V et du Cr dans le pétrole par spectrographie d'émission en U.V. 436

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, Bucureşti, C.P. 2010

Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu — doctor honoris causa al Universității din Manila

Cu prilejul vizitei președintelui Nicolae Ceaușescu și a tovarășei Elena Ceaușescu în Filipine, în ziua de 11 aprilie 1975 a avut loc decernarea titlului de doctor honoris causa al Universității feminine din Manila acad. dr. ing. Elena Ceaușescu.

Această prestigioasă instituție de învățămînt superior, fondată în 1919, și-a propus ca țel promovarea femeilor în viața științifică, economică, politică a țării. În semn de omagiu și înaltă prețuire, Comitetul universitar pentru conferirea de titluri onorifice a hotărît să acorde titlul de doctor honoris causa unei reprezentante de frunte a științei și a vieții politice românești.

Această hotărîre, ratificată de conducerea universității, reprezintă o recunoaștere din partea acestui înalt for universitar a meritelor acad. dr. ing. Elena Ceaușescu pe tărîm științific, o dovadă a prețuirii față de știința românească în general. Așa cum se arată în hotărîrea comitetului, s-a apreciat în cel mai înalt grad „dăruirea și talentul cu care coordonează munca de cercetare și eforturile de dezvoltare în țara sa în direcția unei maxime utilizări a tehnologiei avansate, în calitatea sa de director general al Institutului central de cercetări chimice din București". Totodată, s-a exprimat prețuirea față de „activitatea de conducere pe care o desfășoară în domeniul social-politic", față de „eminența academică și spiritul creator cu care a desfășurat și desfășoară cercetarea științifică, bucurîndu-se de respectul compatrioților săi și de stima oamenilor de știință străini, așa cum o evidențiază calitatea ei de membru onorific în organizații de renume, ca și titlurile, ordinele și medaliile străine, precum și titlurile onorifice care i-au fost conferite de instituții de renume".

Ceremonia a avut loc în aula universității, potrivit tradiționalelor reguli ale acestei instituții.

Primită cu îndelungi aplauze de sute de studenți și profesori, membri ai corpului diplomatic, reprezentați ai unor instituții guvernamentale, acad. dr. ing. Elena Ceaușescu a fost condusă pe podium, unde a luat loc, împreună cu dr. Imelda Marcos, pe fotoliile de onoare.

Din prezidiul adunării au mai făcut parte dr. Helena Benitez, președinta Consiliului universității, Carlos P. Romulo, ministrul afacerilor externe, Estefania A. Lim, ministrul bunăstării sociale, Cecilia Munoz Palma, președinta Adunării civice a femeilor din Filipine, generalul Florencio Medina, președintele Departamentului pentru dezvoltarea științei naționale, Luz Salonga, președinta Asociației femeilor ingineri chimiști, și alte personalități proeminente ale vieții științifice și publice din Filipine. Au fost prezenți, de asemenea, dr. Radu Păun, ministrul sănătății, invitat să ia parte în prezidiu, și Mihai Pacepa, consilier al președintelui republicii.

Pe scenă au fost aduse drapelele României și Filipinelor, precum și cel al universității. S-au intonat imnurile celor două țări.

Dr. Antonio V. Ulgado, vicepreședinte al Universității pentru probleme academice, a făcut prezentarea candidatei, după care dr. Luz Oliveros-Belardo, vicepreședinte al Universității pentru cooperarea în domeniul cercetării, a citit hotărîrea Comitetului de decernare a titlurilor onorifice. În hotărîre s-a arătat că, pentru întreaga activitate științifică, politică, socială, Universitatea feminină din Manila conferă acad. dr. ing. Elena Ceaușescu titlul de doctor honoris causa.

Într-o atmosferă sărbătorească, în care aplauzele nu conteneau, Imelda Marcos a oficiat ceremonia eșarfei; președinta Consiliului universității, dr. Helena Benitez, i-a înmînat tovarășei Elena Ceaușescu diploma și hotărîrea comitetului universitar.

A urmat un alt moment emoționant: cu prilejul „Anului internațional al femeii", tovarășei Elena Ceaușescu i-a fost înmînată medalia jubiliară „A 55-a aniversare a Universității feminine din Manila". Medalia a fost înmînată de președinta Comisiei pentru statutul femeii, Leticia Ramos Shahani, actualmente ambasador al Filipinelor la București.

În aclamațiile asistenței, a luat cuvîntul academician dr. ing. Elena Ceaușescu, care a exprimat cele mai vii mulțumiri pentru acordarea titlului de doctor honoris causa al Universității feminine din Manila, precum și a medaliei jubiliare „A 55-a aniversare a Universității feminine din Manila". Tovarășa Elena Ceaușescu a arătat că în țara noastră învățămîntul, știința și cultura ocupă un rol de cea mai mare însemnătate în dezvoltarea societății. Cuvîntarea a scos în evidență progresele înfăptuite în România în cele trei decenii care au trecut de la eliberare, necesitatea conlucrării tot mai strînse între oamenii de știință și cultură din toate țările, a întăririi colaborării și cooperării între națiuni.

„Dorim ca între oamenii de știință și cultură români și filipinezi", a subliniat tovarășa Elena Ceaușescu, „să se dezvolte bune relații de colaborare, contacte tot mai strînse, o conlucrare și un schimb de experiență rodnic în toate domeniile de activitate. Dezvoltarea acestor relații va fi de natură să contribuie la progresul economic și social al fiecăreia din țările noastre, la promovarea colaborării științifice internaționale. Prin aceasta, oamenii de știință români și filipinezi își vor aduce aportul lor activ la politica generală de întărire a prieteniei și colaborării între România și Filipine, la cauza păcii și destinderii în lume".

În încheierea solemnității, membrii prezidiului au felicitat-o călduros pe tovarășa Elena Ceaușescu. S-a intonat imnul universității.

Tovarășa Elena Ceaușescu a primit la Institutul central de cercetări chimice pe tovarășa Kim Săng E

Tovarășa academician dr. ing. Elena Ceaușescu a avut în ziua de 23 mai 1975 ca oaspete, la Institutul central de cercetări chimice, pe tovarășa Kim Săng E.

Tovarășa Elena Ceaușescu a întîmpinat cu multă căldură la sosire pe tovarășa Kim Săng E, invitînd-o să viziteze institutul, care reunește întreaga activitate de cercetare și proiectare din industria chimică.

Tovarășa Kim Săng E a arătat că este foarte bucuroasă să viziteze acest important centru al cercetării chimice, pe care tovarășa Elena Ceaușescu îl conduce cu atîta competență, și i-a adresat felicitări pentru activitatea sa și înaltul titlu științific de academician. Totodată, oaspetele a apreciat în mod deosebit activitatea care se desfășoară aici, rolul importat ce revine chimiei în dezvoltarea economiei românești.

Mulțumind, tovarășa Elena Ceaușescu s-a referit pe larg la preocupările de bază ale institutului. Relevînd că în cercetare se cere o largă colaborare cu alte institute similare, tovarășa Elena Ceaușescu a arătat că institutul dorește să aibă raporturi de conlucrare cît mai largă cu cercetătorii din R. P. D. Coreeană, care au realizări de seamă în domeniul chimiei.

Au fost vizitate, apoi, laboratoarele analitice. În laboratoarele secției elastomeri, tovarășa Elena Ceaușescu a prezentat cercetările efectuate pentru crearea cauciucului poliizoprenic care înlocuiește aproape în totalitate cauciucul natural; în context s-a subliniat că pe baza acestor cercetări se construiește o uzină de mare capacitate care va produce cauciuc poliizoprenic. Vizita a continuat la expoziția institutului, unde sînt înfățișate produse realizate pe baza cercetărilor proprii — cauciuc sintetic, materiale plastice, fibre chimice, substanțe de mare puritate, produse organice de bază, chimico-farmaceutice, coloranți.

La încheierea vizitei, tovarășa Kim Săng E a avut încă o dată cuvinte de apreciere a bogatei activități de cercetare și a rezultatelor obținute. Reținînd cu satisfacție că peste 65 la sută din cercetători sînt femei, oaspetele a ținut să remarce aportul important al femeilor din țara noastră la dezvoltarea economiei naționale.

CONSTANTIN CÂRLOGANU

Cărbunele, importantă resursă energetică naturală și din nou materie primă pentru industria chimică

D.C. 552.57

A general description of the stage of the main commercial or pilot-scale processes to chemify the coal through gasification and liquefaction is given.
A synthesis diagram shows the main gasifying routes to obtain some chemical products and SNG as well as the liquefaction routes to obtain clean fuel, synthetic crude or aromatics.

Criza energetică și de hidrocarburi declanșată cu puțin timp în urmă a pus în fața societății reconsiderarea și reevaluarea rezervelor pămîntului. Cărbunii sînt baza energetică pentru viitorul apropiat, însă vor putea soluționa și unele probleme ale materiilor prime necesare industriei chimice. Cele mai importante tehnologii de valorificare a cărbunilor (mai ales inferiori), gazificarea și lichefierea, sînt prezentate sumar, ca tehnologii de început pentru o nouă orientare în probleme energetice și de chimizare.

★

Consumul de hidrocarburi depășind în anul 1973 posibilitățile de producție a dus inevitabil la criza energetică, cu implicații grave în producția chimică și petrochimică. Dacă în anul 1980, energia produsă în lume va fi în proporție de 60% pe bază de petrol și gaze, 30% din cărbune și numai 10% din alte surse (hidraulică, nucleară, eoliană, solară, geotermică, maree etc.) cu toate prospecțiunile în mare, la cei doi poli ai pămîntului și în cîmpurile existente, țițeiul și gazele naturale nu vor ajunge să satisfacă necesitățile societății mai mult de 30—40 ani, chiar dacă gradul de recuperare a țițeiului din zăcăminte va crește pînă la 40—50%.

Aceste evaluări au produs îngrijorare în lumea energeticienilor și chimiștilor și, pînă la afirmarea altor surse de energie, cărbunele, din care — ținînd seamă de creșterea populației și de necesitățile crescînde ale omului — rezervele se evaluează în timp la circa 300 de ani, constituie singura sursă sigură.

În trecut și în prezent, cărbunii se folosesc pentru producția chimică. Este suficient să se amintească producerea gazului de sinteză ($CO + H_2$) în gazogen. Din aceste gaze s-au produs: amoniac, benzină sintetică, hidrogen ș.a. Și în prezent, procedeul de gazificare a cărbunelui este utilizat industrial pentru producția chimică și ca gaz de oraș. De asemenea, se folosesc gudroanele de la cocserii pentru producerea sulfatului de amoniu, pentru naftalină, antracen, piridine și pentru aromate (benzen, toluen, xilen).

Ponderea acestora în producția chimică este minoră, și, mai ales, necompetitivă cu produsele din hidrocarburi; acolo unde se obțin ca subproduse, valorificările la prețuri acceptabile sînt din ce în ce mai căutate.

Două cauze au readus, însă, în actualitate folosirea cărbunelui pentru industria chimică:

— creșterea de peste 3—5 ori a prețului hidrocarburilor ca urmare a crizei energetice;

— progresul tehnic realizat în gazificarea, metanizarea și lichefierea* cărbunilor, precum și unele îmbunătățiri în sistemul de transport prin conducte al suspensiilor de cărbuni în apă.

Gazificarea cărbunilor

Gazificarea cărbunilor se practică mai de mult timp pe scară industrială, cu o revenire intensă în ultimul timp, pentru obținerea gazelor combustibile sau pentru chimizare.

Obținerea unui combustibil gazos, cu putere calorifică mică, dar nepoluant, cu conținut scăzut în sulf.

Peste 80% din cărbunele existent conține un procent de sulf ridicat, astfel încît prin ardere în centrale termice evacuează la coș gaze cu un conținut de SO_2 mai ridicat decît admit normele sanitare. Din această cauză, cărbunele se gazifică în gazogene speciale, în care sulful este fixat ca sulfuri (de fier, de calciu), iar gazul obținut este ars în termocentrale. Sulfurile se tratează pentru a se obține sulf elementar. Procedeul, denumit „arderea cărbunelui în două stadii" poate, produce energie termoelectrică la prețuri comparabile cu cele ale instalațiilor existente, fără însă a polua atmosfera.

Obținerea gazului metan din gazul de gazogen

Acest procedeu, care tinde să se afirme pe plan mondial, cuprinde două stadii:

— obținerea gazului de gazogen, prin gazificarea cărbunelui sub presiune cu abur și oxigen, în diverse

* Termenul de „lichefiere" este impropriu, în acest articol este folosit cu înțelesul de transformare a cărbunelui în produse lichide de tipul păcurii sau țițeiului. Prin lichefiere se înțelege trecerea unui gaz în formă lichidă.

tipuri de gazogene. Se obține un amestec brut de CO, H_2, CO_2, H_2S, nafta, hidrocarburi nesaturate, care se purifică în vederea obținerii unui amestec de CO și H_2.

— prelucrarea acestui amestec — gaz de sinteză — în gaz metan sau în diverse produse chimice.

Gazul de sinteză se purifică de urmele de H_2S și CO prin trecerea peste oxid de zinc la 300—400°C, apoi se amestecă cu abur și se trece peste un catalizator de nichel la temperaturi de ordinul a 150—250°C, cînd au loc reacțiile:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \quad (\Delta H_{298°K} = -49{,}3 \text{ kcal/mol})$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (\Delta H_{298°K} = -39{,}4 \text{ kcal/mol})$$

Pornind de la un gaz de sinteză cu compoziția CO_2 = 15,9% vol, CO = 10,7% vol., H_2 = 62,5% vol., CH_4 = 9,8% vol., (O_2N_2Ar) 1,1% vol., se obține un gaz după reactor cu compoziția: CO_2 = 21,1% vol., CO = 0,05% vol., H_2 = 1,7% vol., CH_4 = = 75,1% vol. și N_2Ar și H_2O = 2,05% vol. Acest gaz se purifică de CO_2 și se livrează ca gaz metan sintetic.

Fabricarea metanolului. Din gazul de sinteză cu conținut de CO_2 se poate fabrica metanol după procedeele clasice.

Fabricarea amoniacului. Gazul de generator este purificat ca pentru metanizare și apoi se separă CO prin spălare cu azot lichid, introducîndu-se totodată și azotul stoechiometric necesar sintezei amoniacului. Oxidul de carbon este convertit în CO_2 și H_2 prin reformare catalitică și este reintrodus în circuit înainte de purificarea gazului de sinteză.

Sinteza Fischer — Tropsch. Acest procedeu convertește gazul de sinteză în hidrocarburi lichide cu catenă liniară, hidrocarburi grele, motorină și compuși oxigenați, după următoarele reacții:

$$n\,CO + 2n\,H_2 \rightarrow (CH_2)n + n\,H_2O$$

$$2n\,CO + n\,H_2 \rightarrow (CH_2)n + n\,CO_2$$

Cărbunele se gazifică cu abur și oxigen la 25—30 atm, efluentul gazos care iese din gazogen se răcește pentru separarea gudroanelor și a uleiului, apoi se separă H_2S și CO_2. Gazul de sinteză, în raport H_2/CO_2, se trece peste un catalizator sferic așezat în țevile unui reactor tubular la 25 ata și 220—255°C. Căldura de reacție este recuperată sub formă de abur.

După condensarea produselor de reacție, gazul nereacționat este recirculat sau trecut la un al 2-lea reactor cu strat fluidizat, amestecat cu un gaz mai bogat în hidrogen (H_2:CO = 3), și la 25 ata și 330—340°C se produc hidrocarburi ușoare (C_1—C_4) și benzină. Se formează și o cantitate importantă de produse oxigenate.

Lichefierea cărbunilor. Sub această denumire se înțelege transformarea cărbunilor în hidrocarburi lichide direct sau indirect.

Procedeele de obținere a hidrocarburilor lichide din cărbune au fost cercetate în Germania între anii 1920 și 1930 și apoi în S.U.A. După descoperirea țițeiului în estul Texasului, S.U.A. a încetat cercetările, care au fost reluate abia după anul 1944.

În schimb, în Germania, în timpul războiului s-au obținut hidrocarburi lichide din cărbune prin procedeul Bergius, de la hidrogenarea catalitică a cărbunelui la circa 700 ata, 450°C, cu un randament total de 55%. Se obțineau hidrocarburi ușoare; o fracțiune medie care era tratată catalitic pentru a se obține produse similare celor din țiței și o fracțiune grea, care se recicula, în amestec cu cărbunele și catalizatorul, pentru a fi din nou hidrogenate. În prezent, nu se mai găsesc în funcțiune instalații industriale după procedeul Bergius, dar avantajele pe care le prezintă hidrocarburile lichide față de gaze și criza țițeiului au dus la găsirea unor procedee mult mai avantajoase, cu randamente ridicate și cu un preț de cost competitiv cu al țițeiului.

Căile de lichefiere a cărbunilor

În cele ce urmează se prezintă căile directe de transformare a cărbunilor în hidrocarburi lichide. Căile și procedeele indirecte, din cărbune prin gazificarea și apoi prelucrarea chimică a gazelor în benzină (Fischer—Tropsch), metanol sau amoniac, au fost descrise anterior.

Căile posibile, cunoscute în prezent și experimentate în diverse stadii, sînt următoarele: piroliza, dizolvarea și hidrogenarea catalitică.

În procesul de piroliză, cărbunele este încălzit în așa fel încît să se obțină cocs, lichid și gaze. Temperatura înaltă de piroliză favorizează obținerea unor randamente ridicate în lichide și gaze.

Dizolvarea implică amestecul cărbunelui cu un ulei, (rezultat chiar din procesul de lichefiere) și hidrogenarea catalitică cu mici cantități de hidrogen, apoi separarea de cenușă, prin filtrare obținînd, în funcție de gradul de hidrogenare, cocs și hidrocarburi lichide, fără cenușă și sulf.

În reacțiile de hidrogenare catalitică, cărbunele și hidrogenul reacționează direct, în prezență de catalizatori, la circa 450°C și presiuni ridicate, formînd produse lichide.

Trebuie menționat că, în procesul de lichefiere, ciclurile aromatice se păstrează, iar produsul lichid obținut este supus hidrofinării și hidrocracării; se poate obține o benzină cu circa 80% aromate, din care se pot extrage cu solvenți benzenul, toluenul și xilenii.

Piroliza cărbunelui pentru producerea țițeiului sintetic

Procedeul în strat fluidizat (COED) constă din patru reactoare în cascadă, în care cărbunele, măcinat fin, coboară, mărindu-și treptat temperatura, prin încălzire cu gazele obținute din gazificare cu oxigen în ultimul reactor.

Produsele evaporate și gazele din primul și din cel de-al doilea reactor sînt condensate, filtrate și hidrogenate. Hidrogenul se obține prin reformare cu abur din gazele de reacție, iar diferența de gaze care nu se consumă în proces este trecută la metanizare.

Dintr-o tonă de cărbune se pot obține:

— Cocs	53 kg	59,1%	(gr. față de cărbunele uscat)
— Țiței sintetic	165 l	19,6%	
— Lichide	27 l	5,5%	
— Gaz	0,5 m^3	15,8%	

Cocsul obținut poate fi folosit pentru gazificare.

Procedeul Garett pirolizează cărbunele la circa 600°C în absența aerului, obținîndu-se patru produse comercializabile: cocs, gudron sau țiței sintetic, gaz și sulf. Procesul de lichefiere necesită un aport de căldură de 275 kcal/kg și absența oxigenului, în vederea obținerii unui randament maxim de produse lichide. Bilanțul procentual de produse se prezintă astfel: cocs 56,7%, gudron lichid 35,0%, gaz 6,6%, apă 1,7%. Gazul de piroliză este bogat în hidrocarburi și are o putere calorică de 6 300 kcal/m^{3}N. Conținutul în hidrogen al gudronului este scăzut; din această cauză se hidrogenează pentru a fi transformat în țiței sintetic sau în combustibil lichid nepoluant.

Se cunosc și alte procedee de piroliză a cărbunelui, diferența dintre ele constînd, mai ales, în modul în care se face aportul de căldură (cu gaze calde, cu bile metalice etc.).

Procedee prin dizolvare (solubilizare) a cărbunilor pentru a produce țiței sintetic

Aceste procedee sînt, în general, similare, pornind de la cărbune mărunțit, cernut și uscat, care se amestecă cu un solvent (obținut din distilarea produsului lichid), formînd o pastă de cărbune și catalizator. Pasta astfel preparată este trimisă — uneori sub presiune și la temperatura de circa 400°C — într-un reactor, în care au loc hidrogenarea și solubilizarea cărbunelui, precum și transformarea sulfului legat în hidrogen sulfurat. În reactor se obține o fază lichidă și o fază gazoasă, care conține și hidrogenul sulfurat. Gazele se desulfurizează (cu obținerea de sulf elementar) și se folosesc drept combustibil pentru uscarea cărbunelui și producerea de abur.

Produsul lichid este tratat mai departe pentru îndepărtarea cenușii și separarea cocsului. Se cunosc diverse procedee de îndepărtare a cenușii (filtrare, centrifugare, decantare etc.), care uneori diferențiază procedeele între ele. Produsul lichid obținut este denumit combustibil lichid nepoluant, țiței sintetic etc. și se fracționează; o parte se recirculă pentru formarea pastei, cealaltă se folosește pentru centrale termice (înlocuind păcura) sau drept țiței sintetic, care se rafinează.

Procedeele prin hidrogenarea catalitică a cărbunelui sînt similare cu cele prin solventare, cu mențiunea că hidrogenul reacționează cu cărbunele în prezență de catalizatori, la presiuni de pînă la 1000 ata.

Procedeul Syntoil produce țiței sintetic din cărbune măcinat fin, amestecat cu produse lichide grele și din hidrogen.

Pasta de cărbune este alimentată într-un reactor catalitic cu strat fix, turbulența fiind realizată de fluxul de hidrogen. Hidrogenarea cărbunelui și trecerea sa în stare lichidă se realizează cu ajutorul catalizatorului de molibdat de cobalt pe suport de alumină activă, la o temperatură de circa 400°C și 150—1000 atm. Agitarea violentă, realizată cu ajutorul hidrogenului, previne înfundarea stratului de catalizator, cînd cărbunele trece printr-o fază plastică, înainte de a se lichefia. Această agitare îmbunătățește transferul de masă al hidrogenului spre pastă și menține curată suprafața catalizatorului. Timpul de reacție este de 14 min, iar pierderea de presiune în reactor este 10—11 ata. Amestecul de reacție este trecut într-un separator de faze. Gazul este purificat de H_2S și NH_3, reconcentrat și recirculat, iar lichidul este centrifugat — pentru separarea sterilului și a cocsului.

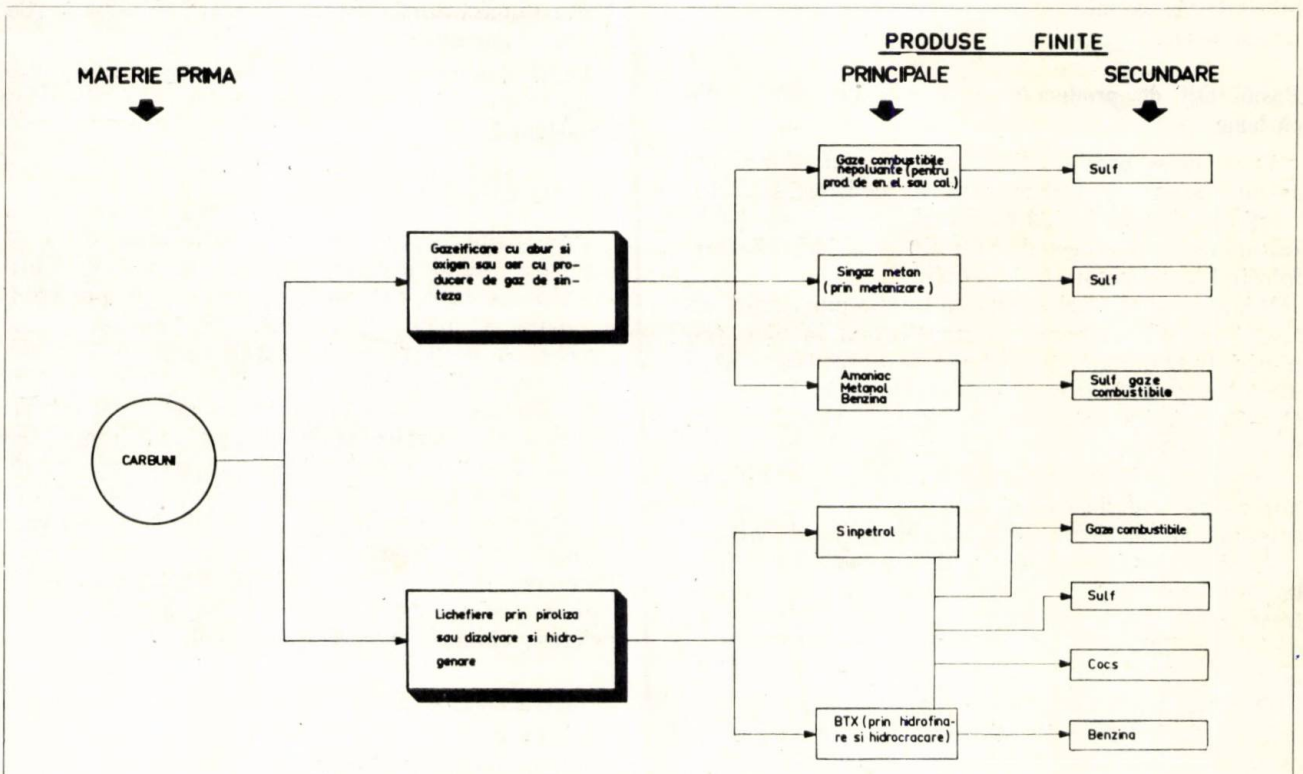


Fig. 1. Schema generală de flux privind chimizarea cărbunilor.

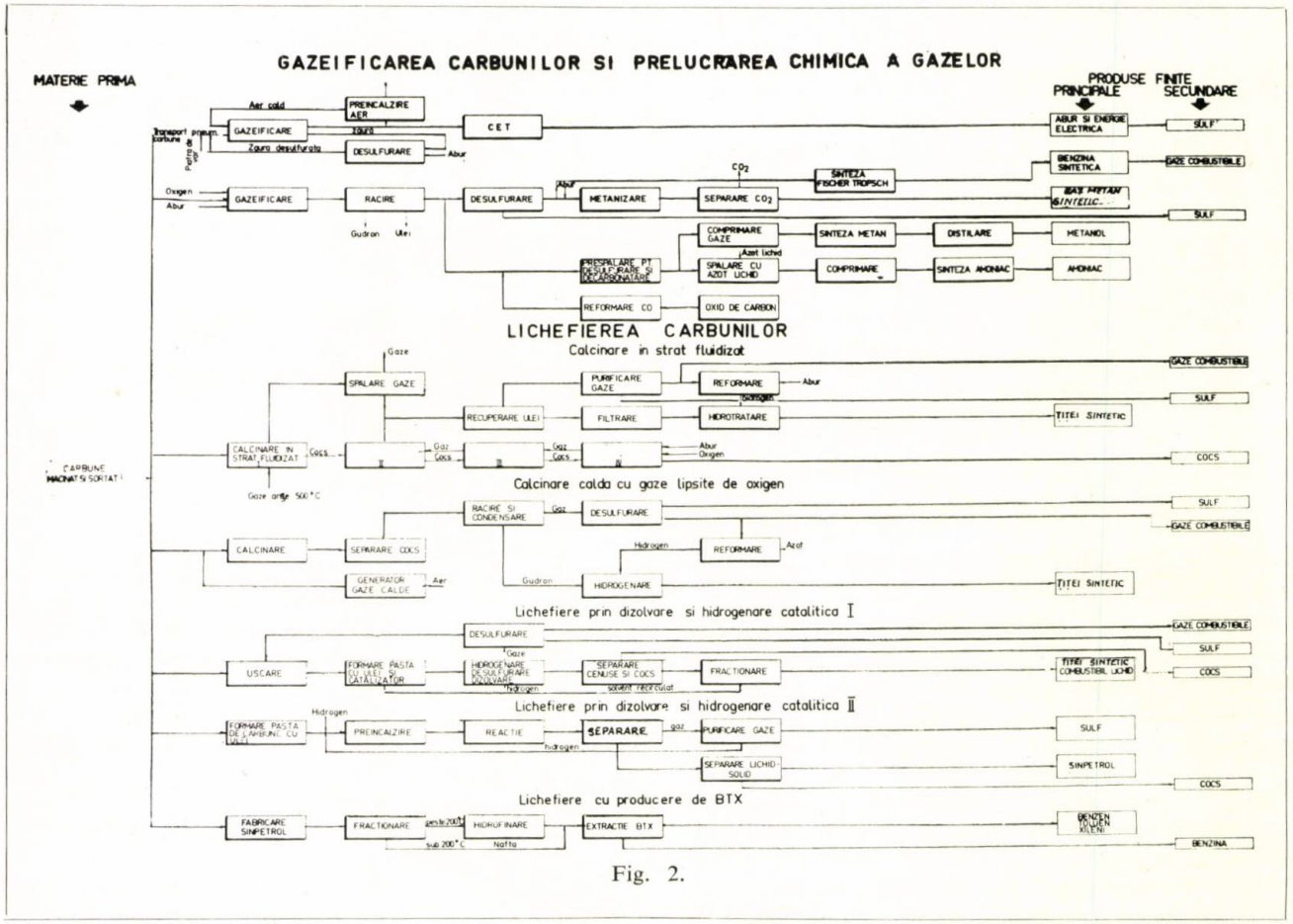


Fig. 2.

NOTĂ: S-a folosit şi termenul de SIMPETROL pentru ţiţei sintetic.

Ţiţeiul poate fi utilizat în rafinării sau drept combustibil, iar o mică parte se recirculă pentru formarea pastei.

Posibilităţi de producere a aromatelor (BTX) din cărbune

După ce se produce ţiţeiul sintetic aşa cum a fost arătat, acesta se fracţionează în vederea separării fracţiunei de pînă la 200°C. Fracţiunea de peste 200°C se supune unui proces de hidrofinare şi hidrocracare, folosind catalizatorii industriali.

Bilanţul de materiale din instalaţia-pilot arată că 56,2% gr. din cărbune s-a transformat în ulei, respectiv dintr-o tonă de cărbune se obţin circa 500 l ulei, 28,3% din cărbune se transformă în fracţiunea C_1—C_4 gaz, iar consumul de hidrogen este de 4% gr. faţă de cărbune.

Fracţiunea de ulei obţinută la peste 200°C se hidrofinează pe catalizator molibdat de cobalt, pentru a reduce sulful şi azotul la concentraţii sub 0,1%gr.

Apoi se fracţionează din nou, separînd o fracţiune la 200—360°C şi la peste 360°C. Această ultimă fracţiune se foloseşte drept combustibil. Fracţiunea de la 200—360°C se supune hidrocracării şi se obţine nafta cu circa 80% aromate şi 20% saturate.

Se procedează la extracţie de aromate prin procedeele clasice cu solvenţi selectivi şi se obţine un extract cu următoarea compoziţie: benzen — 41%; toluen — 15%; etilbenzen — 6%; xileni — 19%; propil şi butilbenzeni — 14% şi indani 5%.

Bilanţul general de materiale arată că din 100 kg cărbune se obţin 33 kg fracţiunea BTX, 30 kg gaz. Nafta rămasă după extracţie poate fi folosită pentru fabricarea olefinelor.

Două scheme globale şi pe faze (fig. 1 şi 2) ilustrează principalele procese de gazificare şi lichefiere a cărbunelui.

Aspecte economice

Principalul aspect economic este acela de a se compara preţul aceluiaşi produs obţinut din ţiţei sau din cărbune, în condiţiile actuale ale preţurilor pe piaţa mondială. Este, însă, neîndoielnic faptul că, chiar la preţurile conjuncturale de azi ale ţiţeiului, toate produsele obţinute din acesta sînt mai ieftine decît din cărbune. La preţurile actuale, însă, energia produsă din cărbune este la preţ foarte apropiat de cea din ţiţei şi gaze. Gazele obţinute prin gazificarea cărbunilor, nepoluante, au un preţ pe unitatea calorică apropiat sau egal cu cel din ţiţei sau gaze naturale. Din această cauză, sînt în prezent în funcţiune sau în construcţie zeci de instalaţii de gazificare a cărbunelui, şi chiar pentru fabricarea unor produse chimice cum sînt, metanol, amoniac, benzină.

Producerea ţiţeiului sintetic la scară industrială mare pe plan mondial, în vederea înlocuirii ţiţeiului — în rafinării —, întîrzie, preţurile fiind încă în favoarea petrochimiei, şi nu a carbochimiei. De asemenea, nu se produce la scară industrială mare

combustibil lichid din cărbune, deoarece încă nu este competitiv. Există, însă, certitudinea că acest drum este deschis şi că multe ţări, neproducătoare de ţiţei (Australia, Japonia), investesc sume mari pentru cercetarea procedeelor de fabricare a unor produse petrochimice din lignit. Aproape toate ţările lumii posedînd cărbune, şi numai puţine dispunînd de surse de petrol şi gaze, există o necesitate obiectivă ca să se treacă la producţia industrială a ţiţeiului sintetic şi a combustibilului lichid nepoluant, în scurt timp, datorită avantajelor stocării şi manevrării combustibilului lichid şi pericolului agravării crizei de ţiţei.

Concluzii

Gazificarea cărbunelui se practică pe scară industrială pentru producerea gazului de sinteză necesar fabricării unor produse chimice competitive cu cele obţinute din ţiţei. Gazul de sinteză se poate utiliza şi ca gaz combustibil.

Procedeele de metanizare a gazului de sinteză sînt puse la punct, în scurt timp urmînd să fie puse în funcţiune primele instalaţii industriale. Randamentul total al gazificării cărbunelui este în prezent de 50—65% pentru gaz cu putere calorică mare şi de peste 70% la gaz cu putere calorică mică.

Lichefierea cărbunelui pentru a produce ţiţei sintetic, combustibil lichid sau BTX este în stadiu avansat de cercetare; zeci de procedee cu instalaţii-pilot de pînă la 50—100 t/zi cărbune fiind în funcţiune; în 1976, probabil, vor fi puse în funcţiune primele instalaţii industriale.

Se cercetează, mai ales, lichefierea cărbunilor inferiori, cu steril şi umiditate ridicată, randamentul global energetic fiind mai ridicat decît la gazificare, şi anume de 65—75%. Problema lichefierii cărbunelui îmbracă şi aspecte strategice, mai ales în ţările cu resurse scăzute de ţiţei; prezintă o anticipare a problemei bazei de materii prime petrochimice în următorii 15—30 ani.

Bibliografie

1. Strom, A. H. şi Eddinger, R. T., Chem. Eng. Progr., **67**, nr. 3, 1971, p. 75.
2. * ** C & En, **10**, 1972, p. 36.
3. Klingman, G. E. şi Schaaf, R. P., Hydroc. Proc., nr. 4, 1972, p. 97.
4. Crossland Stuart, Hydroc. Proc., nr. 4. 1972, p. 89.
5. Thornton, D. P., Ward, D. J. şi Erickson, R. A., Hydroc. Proc., nr. 8, 1972, p. 81.
6. * * * C & En, **11**, nr. 12, 1972, p. 14—15.
7. Hegarty, W. P. şi Moody, B. E., Chem. Eng. Prog., **69**, nr. 3, 1973, p. 37—42.
8. Shearer, H. A., Chem. Eng. Prog., **69**, nr. 3, 1973, p. 43—49.
9. Carlson, F. B., Yardumian, L. H. şi Atwood, M. T., **69**, 1973, p. 50.
10. Yavorsky, P. M., Akhtar, S. şi Freidman, S., Chem. Eng. Prog. **69**, nr. 3, 1973, p. 51—52.
11. Johnson, C. A., Chervenak, M. C., Johanson, E. S. şi Wolk R. H., Chem. Eng. Prog., **69**, nr. 3, 1973, p. 52—54.
12. Karnavas, J. A., La Rosa, P. J. şi Pelczarski, E. A., Chem. Eng. Prog. **69**, nr. 3, 1973, p. 54—55.
13. Cover A. E., Schreiner, W. C. şi Skaperdas, G. T., Chem. Eng. Progr. **69**, nr. 3, 1973, p. 31—36.
14. * * * Chem. Eng., **5**, nr. 3, 1973, p. 42—44.
15. * * * European Chem. News, **19**, nr. 10, 1973, p. 34—35.
16. * * * C & En., **5**, 1973, p. 15.
17. Sass, A., Chem. Eng. Prog., **70**, nr. 1, 1974, p. 72—73.
18. Moeller, F. W., Roberts H. şi Britz, B., Hydroc. Proc., nr. 4, 1974, p. 69—74.
19. Perry, H., Chem. Eng., nr. 7, 1974, p. 88—102.
20. Qader, S. A., Oil & Gas Journal, nr. 7, 1974, p. 58—59.
21. Bodle, W. W., Vyas, K. C., Oil & Gas Journal, nr. 8, 1974, p. 73—98.
22. Jurca, C., Mine, Petrol şi Gaze, **25**, 1974, nr. 8, p. 391—397.
23. Iammartino, N. R., Chem. Eng. **14**, nr. 10, 1974, p. 68—69.
24. Strelzoff, S., Hydroc. Proc., nr. 10, 1974, p. 133—135.
25. Adam, D. E., Sack, S. şi Sass, A., Chem. Eng. Prog., nr. 6 1974, p. 74—75.
26. O'Hara J. B., Jentz, N. E., Rippee, S. N. şi Mills, E. A., Chem. Eng. Prog. **70**, nr. 6, 1974, p. 70—71.
27. Suciu, G. C., Revista de Chimie, **25**, Nr. 6, 1974, p. 419—422.

▲ ▲ ▲

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A ALUMINEI ACTIVATE BREVET NR. 55142

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a aluminei activate utilizată ca suport catalitic în cataliza eterogenă sau ca material absorbant în uscarea gazelor şi lichidelor.

Conform invenţiei, prin acest procedeu, se obţine o alumină activată cu suprafaţă specifică medie şi cu un nivel ridicat al rezistenţei mecanice a fasonatelor. În acest scop, gelul de alumină cu suprafaţă specifică mare, după fasonare, se usucă, se supune apoi autoclavizării în prezenţa unei soluţii apoase amoniacale cu concentraţi de 0,5—20% NH_3 în greutate, la temperaturi de peste 100°C (de preferinţă între 150 şi 250°C), timp de 2—12 ore, după care alumina se calcinează în aer, la temperaturi potrivite, în funcţie de proprietăţile fizico-texturale urmărite.

Procedeul, prezintă următoarele avantaje: — permite obţinerea unei alumine active cu proprietăţi fizico-texturate controlate, fasonatele de alumină prezentînd o bună rezistenţă mecanică; — se realizează o uniformizare a compoziţiei cristaline a aluminei în direcţia diminuării cantităţii de forme amorfe sau postcristalizate, ceea ce are un efect favorabil, în special, cînd alumina se foloseşte drept suport catalitic.

Dosar nr. 66.902
Data înregistrării: 15.05.1971
Data publicării : 10.04.1973

C.I.B. C01 f 7/44,
B01 j, 11/60
Cl: 12 m, 7/44
12 g 4/01
C.Z.U.: 661.84

Autor:
Ing. Aurel Cobzaru

Titular:
Institutul „Petrochim"
Ploieşti

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA METAXILENULUI BREVET NR. 55967

Procedeul, se referă la obţinerea metaxilenului cu calităţi superioare din amestecurile de xileni rezultate din instalaţia de fracţionare a etilbenzenului.

Procedeul de obţinere a metaxilenului brut, cu un conţinut de peste 70% metaxilen, constă în fracţionarea într-o coloană a amestecului de etilbenzen şi metaxilen, după îndepărtarea o-xilenului, p-xilenului, din care metaxilenul este preluat din zona de vapori a talerelor de la partea inferioară a coloanei, prin prize laterale.

Presiunea din zona de preluare este de 2,3 at pentru stabilirea echilibrului între faza de vapori şi faza lichidă, fiind necesară creşterea cu 5°C a temperaturii din refierbător.

Avantajele acestui procedeu constau în:

— obţinerea unui produs cu o puritate sporită;

— îmbunătăţirea calităţii acestuia, precum şi creşterea randamentului;

— posibilitatea corectării, chiar în timpul preluării, a densităţii produsului finit, prin varierea etilbenzenului remanant;

— utilizarea produsului, datorită purităţii sale ridicate, în procesele de izomerizare.

Dosar nr. 60417
Data înregistrării: 03.07.1969
Data publicării : 20.10.1973

Int. cl.: C. 07. c. 1/01
Cl.: 12 0,1/01
C.Z.U.: 547 2/6; 661.7

Autor:
Ing. Ion Grigoraş

Titular
Combinatul petrochimic-Brazi

cronică

CHIMIA ROMÂNEASCĂ LA „TIBCO '75"

Între 11 şi 18 mai a.c., în cadrul Complexului expoziţional din Piaţa Scînteii, în cadrul a 14 pavilioane, însumînd o suprafaţă de 17 mii m², a avut loc cea de-a doua ediţie a Tîrgului internaţional-Bucureşti de bunuri de consum. Manifestare de prestigiu, „TIBCO'75" a ilustrat dezvoltarea ramurilor economiei naţionale, precum şi participarea activă a ţării noastre la comerţul şi cooperarea internaţională în domeniul bunurilor de consum.

Reunind produse din 17 ţări din Europa, Africa, America Latină şi Asia, numărul expozanţilor de peste hotare a cuprins peste 120 de întreprinderi şi organizaţii economice, care au expus pe o suprafaţă de 6 mii m².

România a fost reprezentată de 20 de firme de comerţ exterior, care au expus pe o suprafaţă de 11 mii m².

Faţă de ediţia precedentă a tîrgului, TIBCO'75 s-a remarcat printr-o mai mare diversificare a exponatelor, printr-o gamă de produse substanţial îmbogăţită, îndeosebi în domeniile textile, mobilă, vehicule pentru turism, ambalaje, maşini şi utilaje pentru producerea bunurilor de consum etc.

Vizitatorii şi specialiştii au remarcat, de asemenea, prezenţa pregnantă a industriei chimice. Trebuie subliniată participarea unor întreprinderi de comerţ exterior şi firme de prestigiu de peste hotare, printre care: „CHEMIE-EXPORT-IMPORT" şi „UNION" din Republica Democrată Germană, care au expus produse cosmetice, articole pentru îngrijirea părului, produse chimice, articole de uz casnic din material plastic; „CIECH" — Polonia, care a prezentat produse farmaceutice, cosmetice, coloranţi, articole tehnice din cauciuc; „SOIUZHIMEXPORT"—U.R.S.S., produse de parfumerie şi articole chimice de menaj; „DOW CHEMICAL" — Austria, prezentă cu produse chimice de bază şi materiale plastice; „MONTEDISON" — Italia, cu răşini sintetice şi elastomeri, materii prime şi produse chimice pentru industrie şi agricultură; „NORDDEUTSCHE SEEKABELWERKE"-R.F.G., expunînd plase din materiale plastice pentru ambalaj şi pentru agricultură.

La această ediţie a TIBCO, produsele chimice româneşti au fost expuse în Pavilionul C al Complexului din Piaţa Scînteii prin întreprinderile specializate de comerţ exterior CHIMIMPORTEXPORT DANUBIANA şi PETROLEXPORT. Din cele peste 3 000 de exponate ale chimiei, multe au purtat inscripţia „produs nou".

În standurile CHIMIMPORTEXPORT au fost prezentate produse specifice tîrgului, şi anume: specialităţi farmaceutice originale, medicamente condiţionate, produse cosmetice şi de parfumerie, coloranţi, lacuri, vopsele, săpunuri, detergenţi, insecticide etc.

Vizitatorii au fost informaţi asupra progreselor înregistrate în aceste sectoare; de exemplu, industria românească de medicamente realizează aproximativ 130 de substanţe active şi 1 100 sortimente condiţionate, 95% din necesarul de medicamente al ţării este asigurat de producţia internă, care în 1975 este de 84 de ori mai mare decît în 1950. Dintre produsele originale româneşti ce se bucură de elogioase aprecieri pe piaţa internă şi externă au fost expuse: Gerovital H-3, Aslavital, ETO, Gastrofibran, Pelox, Folcisteina U. Mult interes s-a manifestat pentru noul produs Boicil-forte, medicament antalgic şi antireumatic, testat pe mii de cazuri, avînd efecte sigure, imediate şi spectaculoase. O serie de noutăţi a completat gama largă a produselor farmaceutice româneşti prezente în standuri: Colimicin B în comprimate — un antibiotic destinat tratării infecţiilor intestinale, chirurgicale şi de ORL; Trasilol — folosit în diferite afecţiuni ale pancreasului şi în tratamentul de protecţie chirurgicală la intervenţii în abdomenul superior; Crelizin fiole — un stimulent al proceselor metabolice cerebrale şi de normalizare a funcţionalităţii sistemului neurovegetativ; Epontol — anestezic cu acţiune de scurtă durată şi altele.

Sectorul de cosmetice, care numai în ultimii ani s-a îmbogăţit cu peste 400 de sortimente, a constituit punctul de atracţie al Pavilionului, prin varietatea şi abundenţa produselor noi. Întreprinderea „Miraj", de exemplu, a etalat, pe lîngă cunoscutele game de tratament cosmetic Gerovital, Pell-amar şi Pelox, medaliate cu aur la concursul internaţional de la Bratislava, 1974, şi o serie de noutăţi. Dintre acestea au primit aprecieri bune gamele de produse cosmetice: Margareta — destinată îngrijirii tenului tinerelor fete; Dragon — destinată bărbaţilor; Bellatrix, pe baza unui extract total din plante cardiotonice, avînd un puternic efect regenerator. Vizitatorii au făcut cunoştinţă, de asemenea, cu produsele noi ale Întreprinderii „Farmec" din Cluj-Napoca, printre care s-au remarcat gamele de cosmetice denumite Herba, Dermin, Balsam, produsele pentru plajă Tropical şi Regata, apa de colonie superconcentrată Napoca şi altele.

Dintre săpunuri, de o bună primire s-au bucurat noile mărci din seria Oana, Catifelin, Pell-amar, Adam, Tom, Eva şi altele, iar dintre pastele de dinţi, Activa — dezodorizantă cu clorofilă şi Pell-amar, din gama binecunoscutelor produse realizate de dr. Ionescu-Călineşti.

În expoziţie a fost prezentată o serie de detergenţi noi, ca Dero şi Deval pentru covoare, Cristal şi Confort, pentru curăţirea geamurilor, gama Poli pentru lemn, Farmec — detergent sub formă de pastă. De asemenea, vizitatorii au făcut cunoştinţă cu noi produse utile în locuinţe: Mentol — spray, pentru aerisirea şi parfumarea camerelor, Molid şi Odorex — dezodorizante pentru grupuri sanitare.

În mod sugestiv a fost prezentată şi producţia de coloranţi, lacuri şi vopsele. La TIBCO'75 s-au remarcat, îndeosebi, sortimentele de coloranţi acizi şi bazici, direcţi, reactivi, de sulf şi de cadă, coloranţi pentru semilînă şi piele, pentru imprimări textile, precum şi pigmenţi oxizi de crom, de fier şi altele.

La TIBCO'75 au stîrnit interes produsele realizate de Policolor — Bucureşti, sinteza — Oradea şi Azur — Timişoara, dintre care s-au remarcat lacurile alchidice (Polilac), dispersiile vinilice (Vinarom), lacurile nitrocelulozice, lacurile din uleiuri vegetale şi sicative, iar dintre răşini au impresionat cele alchidice, melaminice, poliesterice, printre care cîteva tipuri noi.

În standurile rezervate Întreprinderii de comerţ exterior DANUBIANA au fost etalate bogate sortimente de anvelope, articole tehnice din cauciuc, produse prelucrate din materiale plastice, fire şi fibre chimice. Au fost evidenţiate, îndeosebi, anvelopele cu construcţie radială, cu eficienţă ridicată şi durată sporită de exploatare. Dintre articolele produse din cauciuc au fost remarcate: benzi transportoare, articole profilate, plăci tehnice, covoare. Numeroşi vizitatori s-au interesat despre foliile contractibile şi extensibile din material plastic pentru ambalarea semifabricatelor, foliile vacuumabile transparente pentru produse alimentare. Trebuie menţionate în special produsele obţinute prin noul procedeu de sinterizare rotaţională din polietilenă românească, dintre care s-au distins obiectele pentru agrement, ca: bărci, măsuţe şi fotolii pentru camping, leagăne, şi mobilierul pentru copii etc.

Vizitatorii s-au oprit îndelung la standul de fire şi fibre chimice româneşti, unde printre noutăţi s-au aflat fibre polipropilenice pentru fabricarea covoarelor şi mochetelor, bare poliamidice pentru înlocuirea metalelor la fabricarea unor repere folosite în industria textilă şi auto etc.

Întreprinderea pentru comerţ exterior PETROLEXPORT a etalat, pe lîngă benzine şi uleiuri care se desfac prin PECO, şi unele produse folosite ca intermediari, cum sînt: uleiurile medicinale şi cosmetice Medol şi Cosmol, parafină, cerezină etc.

TIBCO'75 a prilejuit încheierea de către întreprinderile noastre de comerţ exterior, prezente la expoziţie, a unor contracte cu întreprinderi similare şi firme din Cehoslovacia, R.F.G., Turcia, Elveţia, Olanda, Liban, Austria, R. D. Vietnam, Iordania, Iugoslavia etc.

Printre produsele româneşti contractate la export se numără: fibre sintetice, granulele P.V.C., folii de polietilenă, produse cosmetice, medicamente, lacuri, sodă calcinată şi caustică, fenol, acetonă, uleiuri petroliere extra etc. Aceste tranzacţii scot în evidenţă pregnant faptul că Tîrgul internaţional de la Bucureşti de bunuri de consum şi-a cîştigat prestigiul unei manifestări internaţionale economice de mare eficienţă.

STELIAN ANASTASIU
RODICA STOICA
BRUNO ALBRECHT
EWALD MAURER
VICTORIȚA BURGHELEA
AURELIA SPIRIDON

Contribuții în domeniul N-polioxietilenalchilamidelor

D.C. 678.643'44

Polyoxyethylene stearamides with different degrees of oxyethylation were obtained by two ways namely by N-oxyethylation of stearamide and by N-oxyethylation of stearic monoethanolamide.
The principal physical and chemical characteristics of these compounds are presented and some differences between the properties of these two series of compounds were interpreted.
Meanwhile the posibilities of uses of these compounds in the field of anionic surfactants — namely alkylarylsulfonates — were studied.

N-Polioxietilenalchilamidele R—CO—NH $(CH_2—CH_2O)_nH$ obținute prin condensarea alchilamidelor sau alchilmonoetanolamidelor cu un număr variabil de moli de oxid de etilenă, conform reacțiilor:

$$\begin{array}{l} R-CONH_2 + n\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \searrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad R-CO-NH(CH_2-CH_2O)_nH \\ R-CO-NH-CH_2-CH_2-OH + (n-1)\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \nearrow \end{array}$$

sînt agenți de suprafață neionici puțin studiați, mai ales din punctul de vedere al proprietăților de suprafață și, în consecință, din punctul de vedere al utilizărilor.

În această clasă de agenți de suprafață neionici, cele mai cunoscute produse și totodată cele mai mult studiate din punctul de vedere al proprietăților superficial active sînt mono- și dietanolamidele acizilor C_{12}—C_{14}, utilizate în formulările de detergenți, ca produse pentru îmbunătățirea tușeului țesăturilor și ca stabilizatori de spumă.

Amidele și alchilolamidele N-polietoxilate, datorită posibilității de modificare a raportului hidrofil-lipofil, atît prin variația lanțului hidrocarbonat, cît și prin variația numărului de moli de oxid de etilenă, pot duce la o gamă de produse cu proprietăți superficial active diferite și, ca urmare, cu posibilități de utilizare în domenii variate.

În cercetările efectuate de autori s-au sintetizat, pe două căi diferite, N-polioxietilenstearamide cu grade diferite de polietoxilare și s-au studiat proprietățile lor; s-au urmărit totodată posibilitățile de utilizare a lor în condiționarea detergenților.

Partea experimentală

S-au sintetizat N-polioxietilensteramide cu un conținut mediu de 4, 8, 12, 14, 18, 22 moli oxid de etilenă pornind de la componenta hidrofobă stearamidă și cu 3, 7, 11, 13, 17, 21 moli oxid de etilenă pornind de la componenta hidrofobă stearmonoetanolamidă, cele două serii putînd fi considerate identice din punctul de vedere al gradului de polietoxilare.

Materiile prime principale utilizate în sinteză au fost:

— acid stearic:
indice de aciditate = 198 mg KOH/g
indice de saponificare = 202 mg KOH/g
indice de iod = 5,2 g J_2/100 g produs
— monoetanolamină: puritate 98%
— uree tehnică: puritate 97%
— oxid de etilenă: puritate 98,5%
umiditate 0,05%
aciditate 0,02%, exprimată ca acid acetic

Sinteza stearamidei s-a realizat prin reacția acidului stearic cu uree [1]:

$$R-COOH + CO(NH_2)_2 \rightarrow R-CO-NH_2 + CO_2 + NH_3$$

în următoarele condiții:
— raport molar uree/acid stearic: 2/1
— temperatura: 200—225°C
— timp: 4—5 ore, pînă la scăderea indicelui de aciditate sub 10 mg KOH/g (5% acid liber).

Deoarece, concomitent cu produsul principal (stearamida) se formează o serie de produse secundare, ca: biuret, acid cianuric, carbamat de amoniu, produsul brut de reacție s-a spălat cu apă la 85—90°C, pentru îndepărtarea acestor impurități, și apoi a fost uscat în vid.

Stearamida s-a caracterizat prin determinarea punctului de topire, a indicelui de aciditate și a conținutului în azot total Kjeldahl.

Sinteza stearmonoetanolamidei s-a realizat prin condensarea acidului stearic cu monoetanolamină (MEA) [2]:

$$R-COOH + H_2N-CH_2-CH_2-OH \rightarrow$$
$$\rightarrow R-CO-NH-CH_2-CH_2-OH + H_2O$$

în următoarele condiții:

— raport molar MEA/acid stearic: 1,05/1;
— temperatură: 160—170°C;
— timp: 2—3 ore,

pînă la scăderea indicelui de aciditate sub 5 mg KOH/g.

Stearmonoetanolamida s-a caracterizat prin determinarea punctului de topire, a indicelui de aciditate, a conținutului în amină liberă și a conținutului în azot total Kjeldahl.

N-Polietoxilarea stearamidei și stearmonoetanolamidei s-a realizat în cataliză bazică la temperatura de 145—155°C și la o presiune de 3 kgf/cm^2.

Caracterizarea agenților de suprafață neionici sintetizați s-a făcut prin determinarea conținutului în oxid de etilenă, a conținutului în polietilenglicoli, a conținutului în agent de suprafață neionic polietoxilat de tip ester, a conținutului în amidă neetoxilată, a solubilității în apă și în etanol, a punctului de topire, a cifrei de apă și a concentrației critice micelare.

1. *Conținutul în oxid de etilenă* s-a determinat prin metoda iodometrică bazată pe reacția grupărilor oxietilenice cu acidul iodhidric [3].

2. *Conținutul în polietilenglicoli* s-a determinat printr-o metodă pusă la punct în acest scop, bazată pe solubilitatea diferențiată a polietilenglicolilor și a N-polioxietilenstearamidelor, într-un sistem format din metil-etil-cetonă și soluție de NaCl 5*N*. Pentru verificarea eficacității metodei în ceea ce privește totala îndepărtare a polietilenglicolilor din produsele de reacție, s-a folosit cromatografia în strat subțire, utilizînd drept adsorbant silicagel, ca fază mobilă amestec de acetat de etil-acetonă-apă și ca revelator reactiv Dragendorff și iod.

3. *Conținutul în ester* (neputînd fi determinat prin indice de saponificare) s-a determinat cantitativ prin spectroscopie în infraroșu.

4. *Conținutul în amidă neetoxilată* s-a determinat prin separare pe coloană, utilizînd drept adsorbant silicagel și ca eluent amestec eter etilic-cloroform 1:99.

5. *Punctul de topire* s-a determinat cu aparatul Boetius.

6. *Cifra de apă* (ml soluție 2% fenol necesari pentru apariția tulburelii maxime) s-a efectuat pe soluție de 5% produs în acid propionic la 20°C [4].

S-a ales această metodă ca fiind cea mai adecvată pentru N-polioxietilenstearamide, deoarece a dat rezultate reproductibile pentru toată seria de produse sintetizate.

Celelalte metode, și anume: punctul de tulbureală în apă, punctul de tulbureală în soluție apoasă de butildiglicol și cifra de apă *A* (titrare cu soluție apoasă de 2% fenol a produselor dizolvate în alcool etilic) nu pot fi aplicate întregii serii de produse sintetizate (de la $n = 4$ la $n = 22$), deoarece soluțiile apoase de 1% ale produselor cu $n = 4$ pînă la $n = 8$ sînt tulbure la temperatura camerei, iar soluțiile întregii serii de N-polioxietilenstearamide în soluție apoasă de 25% butildiglicol nu se tulbură pînă la temperatura de fierbere a soluției.

7. *Concentrația critică micelară* (C_k) s-a determinat pe baza variației tensiunilor superficiale ale soluțiilor apoase în funcție de concentrație. Determinările s-au făcut la temperatura de 20°C.

Evaluarea produselor din punctul de vedere al spumării și al stabilității spumei (pe care o conferă N-polioxietilenstearamidele unor compoziții de detergenți anionici de tip alchilarilsulfonați) s-a determinat conform STAS 5774—68, similar cu metoda ISO/TC 91 (137 F) iunie 1964. Stearamida N-polietoxilată a fost adăugată în proporție de 10% față de alchilarilsulfonatul de sodiu. Determinările au fost efectuate în soluție de 1 g/l alchilarilsulfonat de sodiu în apă distilată, la temperatura de 20°C.

Rezultate și discuții

Caracteristicile stearamidei și ale stearmonoetanolamidei sintetizate sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

CARACTERISTICILE STEARAMIDEI ȘI ALE STEARMONOETANOLAMIDEI

Denumirea produsului	*Ia*, mg KOH/g	Aciditate, % acid stearic	p.t., °C	Azot total Kjeldahl	Conținut în amină liberă, %
Stearamidă	9,6	4,9	97	4,5	—
Stearmonoetanolamidă	2,5	1,28	86	4,25	1,18

Din rezultatele analitice prezentate se constată că, în cazul reacției de condensare cu uree, amida conține cantități mai mari de acid netransformat (5%), care prin polietoxilare în cataliză bazică duce la formarea de monoester și polietilenglicoli.

Întrucît nu se cunoștea influența acestor produse asupra proprietăților de suprafață ale N-polioxietilenalchilamidelor și implicit asupra comportării lor în utilizarea în diferite domenii, a fost necesară caracterizarea ambelor serii de N-polioxietilenstearamide.

Caracteristicile N-polioxietilenstearamidelor provenite prin polietoxilarea stearamidei și a stearmonoetanolamidei se prezintă în tabela 2.

Din rezultatele prezentate se constată că, deși produsele din cele două serii au practic același conținut în oxid de etilenă, ele diferă mult prin valoarea cifrelor de apă (caracteristică ce pune în evidență solubilitatea în apă, respectiv hidrofilia agenților de suprafață neionici polietoxilați), și anume: seria stearamidei N-polietoxilate prezintă, pentru același grad de polietoxilare, cifre de apă mai mici decît seria stearmonoetanolamidei N-polietoxilate.

Deoarece seria stearamidei conține în plus față de seria stearmonoetanolamidei cantități de 2—5% amidă stearică și 5% agent de suprafață neionic de tip ester, s-a presupus că prezența acestora modifică

Tabela 2

CARACTERISTICILE STEARAMIDELOR N-POLIETOXILATE ŞI A STEARMONOETANOLAMIDELOR N-POLIETOXILATE

Denumirea produsului	Grad de polietoxilare	p.t. °C	Conţinut în CH_2CH_2O, %	Conţinut în polietilenglicoli, %	Cifra de apă (ml fenol)	Conţinut în amidă, %	Conţinut în agent de suprafaţă neionic de tip ester	Solubilitate la 25°C (%)	
								apă	etanol
Stearamidă N-polietoxilată	4	87	37,14	15	1,2	5	5	—	0,6
	8	79	52,95	16	4,5	3,6	5,5	—	1
	12	50	61,80	17	7,7	2,83	6	—	2
	14	48	63,72	19	8,3	2,53	5,8	1	3
	18	45	69,00	19,5	17,3	1,97	6	3	4
	22	40	70,95	20	32,25	1,76	5,7	10	9
Stearmonoetanolamidă N-polietoxilată	3	85	37,5	11,5	2,87	—	—	0,5	1
	7	67	52,4	12,5	7,9	—	—	0,5	3
	11	54	61,1	13	12,7	—	—	1	4
	13	46	62,9	13,5	14,82	—	—	1	5
	17	43	69,5	14,5	38	—	—	3	7
	21	42	70,1	15,5	48	—	—	5	9

hidrofilia produselor. În scopul verificării acestei ipoteze, la produsele din seria stearmonoetanolamidei N-polietoxilate s-au adăugat amidă şi agent de suprafaţă neionic tip ester în cantităţi egale cu cele existente în seria stearamidei polietoxilate.

Agentul de suprafaţă neionic de tip ester (care s-a adăugat produselor din seria stearmonoetanolamidei N-polietoxilate) a fost sintetizat prin polietoxilarea acidului stearic cu un număr de moli de oxid de etilenă echivalent cu al stearmonoetanolamidei polietoxilate.

Cifrele de apă obţinute în cazul stearmonoetanolamidei-N-polietoxilate cu adaos de amidă şi agent de suprafaţă neionic de tip ester sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

VARIAŢIA CIFRELOR DE APĂ LA SERIA STEARMONOETANOLAMIDELOR N-POLIETOXILATE PRIN ADAOS DE AMIDĂ ŞI AGENT DE SUPRAFAŢĂ NEIONIC POLIETOXILAT DE TIP ESTER

Denumirea produsului	Grad de polietoxilare	Cifra de apă (ml. sol. fenol 2%)				
		ca atare	cu adaos 5% agent de suprafaţă neionic tip ester.	cu adaos 5% amidă	cu adaos 2% amidă	cu adaos 1% amidă
Stearmonoetanolamidă N-polietoxilată	3	2,87	2,05	1,9	1,97	2,00
	7	7,90	3,20	2,1	2,75	4,05
	11	12,70	7,15	6,5	6,9	9,10
	13	14,82	9,50	8,0	8,4	8,75
	17	38,00	37,00	34,00	35,2	37,00
	21	48,00	42,00	38,00	39,1	41,30

Din datele obţinute şi prezentate în tabela 3, se constată că, la produsele cu grad de polietoxilare cuprins între 3 şi 13, adaosul de amidă şi agent de suprafaţă neionic de tip ester influenţează negativ solubilitatea, cifrele de apă scăzînd cu 30—60%.

Scăderea valorilor cifrei de apă (respectiv micşorarea solubilităţii prin scăderea capacităţii de hidratare) se explică în cazul adaosului de amidă prin caracterul puternic hidrofob al acesteia, care prin comicelarizare cu stearmonoetanolamida N-polietoxilată scade capacitatea de hidratare a micelelor. În cazul adaosului de agent de suprafaţă neionic polietoxilat de tip ester (acid stearic polietoxilat), produs cu un număr similar de grupări oxietilenice cu cel al stearmonoetanolamidelor N-polietoxilate, scăderea cifrelor de apă se poate explica prin valorile sensibil diferenţiate ale concentraţiei critice micelare (C_k) ale acidului stearic polietoxilat şi cele ale N-polioxietilenstearamidelor. Valorile C_k ale produselor din seria stearmonoetanolamidelor N-polietoxilate cu grad de polietoxilare cuprins între 7 şi 13 sînt de ordinul a 0,05—0,01 g/l, pe cînd cele din seria acidului stearic polietoxilat cu grad de polietoxilare cuprins între 8 şi 14 variază între 0,16 şi 0,12 g/l. Produşii neionici polietoxilaţi de tip acid stearic polietoxilat avînd solubilitatea mai mare se comportă în amestec ca şi electoliţii, scăzînd solubilitatea stearmonoetanolamidelor N-polietoxilate şi, ca urmare, scăzînd valorile cifrelor de apă.

La stearmonoetanolamidele N-polietoxilate cu grad mare de polietoxilare ($n = 17$, $n = 21$), prezenţa amidei şi a agentului de suprafaţă neionic polietoxilat de tip ester nu se mai face remarcată, datorită hidrofiliei, respectiv solubilităţilor mari ale acestor stearmonoetanolamide N-polietoxilate.

În ceea ce priveşte influenţa N-polioxietilenstearamidelor asupra proprietăţilor de spumare ale agenţilor de suprafaţă de tip alchilarilsulfonaţi de Na, lucrările efectuate au dus la următoarele rezultate:

— Produsele din seria stearmonoetanolamidei N-polietoxilate cu grade de polietoxilare pînă la $n = 13$ (pentru concentraţiile studiate) nu influenţează puterea de spumare, în schimb produsele cu grad de polietoxilare cuprins între 13 şi 21 prezintă o influenţă pozitivă atît în ceea ce priveşte puterea de spumare, cît şi stabilitatea spumei. Rezultatele determinărilor efectuate se prezintă în figura 1.

— Produsele din seria stearamidei N-polietoxilate cu grad de polietoxilare cuprins între 4 şi 18 prezintă, pentru aceleaşi concentraţii, influenţă negativă asupra spumării; produsele cu grad de polietoxilare $n = 22$ au efect de mărire şi de stabilitate a spumei alchilarilsulfonaţilor de Na, echivalent cu efectul conferit de stearmonoetanolamida N-polietoxilată cu $n = 13$. Rezultatele determinărilor efectuate se prezintă în figura 2.

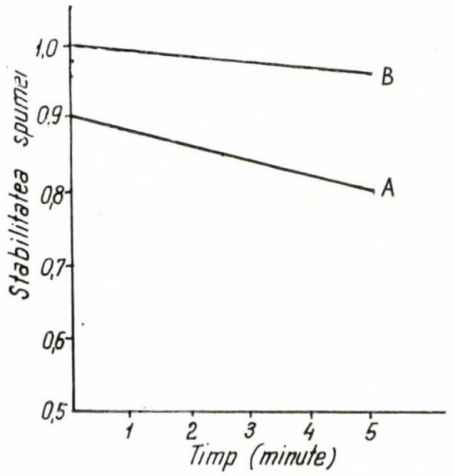


Fig. 1. Influența stearmonoetanolamidei N-polietoxilate asupra puterii de spumare și a stabilității spumei agenților de suprafață anionici de tip alchilarilsulfonați de sodiu:

A — alchilarilsulfonat de sodiu, alchilarilsulfonat de sodiu + stearmonoetanolamidă N-polietoxilată $n = 3$, alchilarilsulfonat de sodiu + stearmonoetanolamidă N-polietoxilată $n = 7$, alchilarilsulfonat de sodiu + stearmonoetanolamidă N-polietoxilată $n = 11$; *B* — alchilarilsulfonat de sodiu + stearmonoetanolamidă N-polietoxilată $n = 13$, alchilarilsulfonat de sodiu + stearmonoetanolamidă N-polietoxilată $n = 17$, alchilarilsulfonat de sodiu + + stearmonoetanolamidă N-polietoxilată $n = 21$.

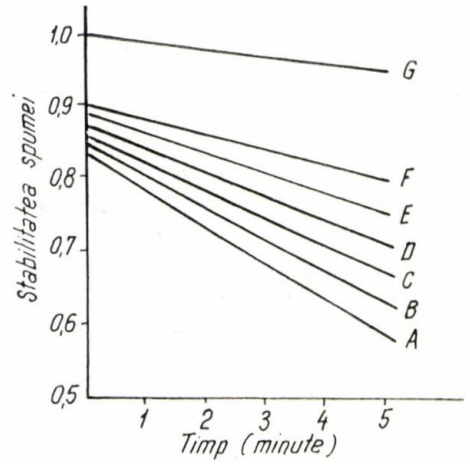


Fig. 2. Influența stearamidei N-polietoxilate asupra puterii de spumare și a stabilității spumei agenților de suprafață anionici de tip alchilarilsulfonați de sodiu:

A — alchilarilsulfonat de sodiu + stearamidă N-polietoxilată $n = 4$; *B* — alchilarilsulfonat de sodiu + stearamidă N-polietoxilată $n = 8$; *C* — alchilarilsulfonat de sodiu + stearamidă N-polietoxilată $n = 12$; *D* — alchilarilsulfonat de sodiu + stearamidă N-polietoxilată $n = 14$; *E* — alchilarilsulfonat de sodiu + stearamidă N-polietoxilată $n = 18$; *F* — alchilarilsulfonat de sodiu; *G* — alchilarilsulfonat de sodiu + + stearamidă N-polietoxilată $n = 22$.

Comparînd influența stearmonoetanolamidei N-polietoxilate cu $n = 13$ și a stearamidei N-polietoxilate cu $n = 22$ asupra puterii de spumare și a stabilității spumei agenților de suprafață de tip alchilarilsulfonat de Na, cu influența alchilolamidelor acizilor C_{12}—C_{14}, s-au constatat efecte similare, rezultatele comparative fiind prezentate în figura 3.

Concluzii

S-au sintetizat pe două căi diferite N-polioxietilenstearamide (cu grad de polietoxilare cuprins între 4 și 22) și s-au studiat proprietățile lor, urmărindu-se

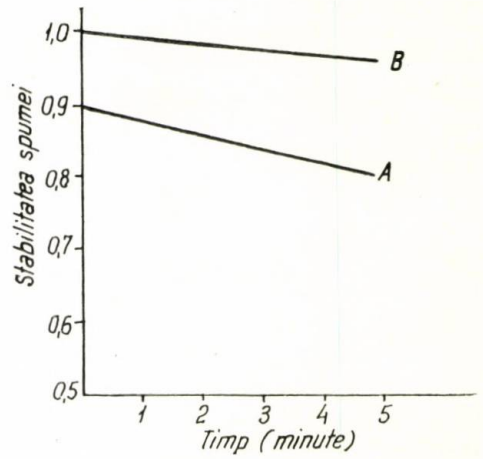


Fig. 3. Influența stearmonoetanolamidei N-polietoxilate $n = 13$ și a monoalchilolamidei acizilor grași $C_{12} - C_{14}$ asupra puterii de spumare și a stabilității spumei alchilarilsulfonatului de sodiu:

A — alchilarilsulfonat de sodiu; *B* — alchilarilsulfonat de sodiu + + stearmonoetanolamidă N-polietoxilată $n = 13$; alchilarilsulfonat de sodiu + monoalchilolamida acizilor $C_{12} - C_{14}$.

totodată posibilitățile de utilizare în condiționarea agenților de suprafață anionici de tip alchilarilsulfonați de Na.

S-a constatat că la grade de polietoxilare egale, produsele din seria stearamidelor N-polietoxilate prezintă cifre de apă mai mici decît produsele din seria stearmonoetanolamidelor N-polietoxilate. Scăderea cifrelor de apă, în cazul prezenței amidei, se explică prin caracterul puternic hidrofob al acesteia, care prin comicelarizare cu stermonoetanolamida N-polietoxilată duce la scăderea capacității de hidratare a micelelor. În cazul prezenței agenților de suprafață neionici polietoxilați de tip ester (acid stearic polietoxilat), scăderea cifrelor de apă se explică prin diferențele valorilor concentrațiilor critice micelare (C_k) ale celor două tipuri de agenți de suprafață; produșii de tip acid stearic N-polietoxilat, avînd solubilitate mai mare, se comportă în amestec similar cu electroliții, scăzînd solubilitatea stearmonoetanolamidelor N-polietoxilate și, ca urmare, valorile cifrelor de apă. În cazul N-polioxietilenstearamidelor cu grad ridicat de polietoxilare ($n = 18$—22), prezența amidei și a agentului de suprafață polietoxilat de tip ester nu se mai face remarcată, datorită hidrofiliei accentuate, respectiv solubilităților mari ale acestor N-polioxietilenstearamide.

Stearmonoetanolamidele N-polietoxilate cu grad mediu de polietoxilare $n = 13$ și stearamidele N-polietoxilate cu grad de polietoxilare $n = 22$, în amestec cu agenții de suprafață anionici de tip alchilarilsulfonați de Na, conferă aceleași proprietăți de stabilizare a spumei, ca și monoetanolamida acizilor grași C_{12}—C_{14}.

Bibliografie

1. Bauer Barnier, Brevet francez 1029054/1953.
2. Stoica, R., Stănescu, G. și Albrecht, B., Parf. Cosm. Sav. **1**, 1971, p. 269.
3. Bey, N., F.S.A. **64**, 1962, p. 906, British Standard nr. 3762, 1964, C3A.
4. Yutaka Tanaka, Second Intern. Congress of Surface activity, IV, London 1957, p. 132.

ERVIN DUTKAI

Termodinamica sintezei metilaminelor

D.C. 547.233

A mathematical model allowing to calculate by means of a computer the composition at equilibrium of the reaction product resulted from the synthesis of methylamines is presented. The thermodynamically optimum conditions for monomethylamine obtention have been established.

La scară industrială, metilaminele se obţin din metanol şi amoniac prin cataliză eterogenă în fază de vapori. Reacţia are loc la o temperatură cuprinsă între 350 şi 450°C şi o presiune de 15—50 atm. Catalizatorul folosit în mod obişnuit este o alumină activă (catalizator de deshidratare). Produsul de reacţie este un amestec de monometilamină (MMA), dimetilamină (DMA) şi trimetilamină (TMA), apă, metanol şi amoniac nereacţionat. Distribuţia celor trei metilamine depinde de condiţiile în care are loc reacţia de sinteză.

Deoarece reacţiile de formare a celor trei amine sînt reversibile, echilibrul termodinamic se poate deplasa în favoarea uneia sau alteia dintre amine, recirculîndu-le pe celelalte două. Indiferent de proporţia aminelor recirculate, din experienţă a rezultat că întotdeauna se obţine un amestec al celor trei amine. Pînă în prezent, fabricarea industrială a metilaminelor este astfel condusă încît să se obţină ca produs principal, respectiv în cantitatea cea mai mare, trimetilamina sau dimetilamina. În ultimul timp, însă, au crescut mult solicitările de monometilamină, motiv pentru care s-a pus problema stabilirii condiţiilor care să favorizeze formarea acestui produs.

Pentru dirijarea sintezei metilaminelor în sensul formării preponderente a monometilaminei, din punct de vedere termodinamic există două posibilităţi: prima ar fi mărirea raportului molar amoniac/metanol, iar cea de-a doua — recircularea la sinteză a unei părţi din dimetil- şi trimetilamină. Influenţa raportului molar amoniac/metanol asupra distribuţiei celor trei amine este, în general, cunoscută: mai puţin s-a studiat, însă, efectul recirculării aminelor.

Scopul acestei lucrări este de a stabili pe cale teoretică condiţiile optime de funcţionare (din punct de vedere termodinamic) a unui reactor de sinteză a metilaminelor, în vederea obţinerii unei cantităţi maxime de MMA folosind recircularea DMA şi TMA.

Calculul constantelor de echilibru

Reacţiile de echilibru, posibile, care pot fi luate în considerare la sinteza metilaminelor sînt următoarele:

$$CH_3OH + NH_3 \rightleftarrows CH_3NH_2 + H_2O$$

$$CH_3OH + CH_3NH_2 \rightleftarrows (CH_3)_2NH + H_2O$$

$$CH_3OH + (CH_3)_2NH \rightleftarrows (CH_3)_3N + H_2O$$

$$2CH_3OH + NH_3 \rightleftarrows (CH_3)_2NH + 2H_2O$$

$$3CH_3OH + NH_3 \rightleftarrows (CH_3)_3N + 3H_2O$$

$$2CH_3NH_2 \rightleftarrows (CH_3)_2NH + NH_3$$

$$2(CH_3)_2NH \rightleftarrows CH_3NH_2 + (CH_3)_3N$$

$$(CH_3)_3N + NH_3 \rightleftarrows CH_3NH_2 + (CH_3)_2NH$$

Aplicînd regula fazelor şi legea acţiunii maselor, se ajunge la următoarele patru reacţii independente:

$$CH_3OH + NH_3 \rightleftarrows CH_3NH_2 + H_2O - 4960 \text{ cal.} \quad (1)$$

$$2CH_3NH_2 \rightleftarrows (CH_3)_2NH + NH_3 - 4700 \text{ cal.} \quad (2)$$

$$2(CH_3)_2NH \rightleftarrows CH_3NH_2 + (CH_3)_3N - 3150 \text{ cal.} \quad (3)$$

$$(CH_3)_3N + NH_3 \rightleftarrows CH_3NH_2 + (CH_3)_2NH + 7850 \text{ cal.} \quad (4)$$

Pe lîngă aceste reacţii pot avea loc reacţii de descompunere, mai ales la temperaturi mai mari de 450°C. Cea mai importantă este descompunerea metanolului, cu formare de $CO + 2H_2$. Viteza acestor reacţii în condiţiile adoptate este, însă, foarte mică, aşa că ele au fost neglijate.

Dintre cei trei factori, presiunea, temperatura, şi concentraţia componenţilor care determină echilibrul, presiunea nu va interveni, deoarece, după cum se poate observa, reacţiile prezentate au loc fără variaţie de volum. În ceea ce priveşte temperatura, din practică a rezultat că, pentru a atinge echilibrul, sinteza metilaminelor trebuie efectuată la o temperatură cuprinsă între 350 şi 450°C. Constanta de echilibru care exprimă efectul concentraţiei componenţilor asupra echilibrului, pentru o temperatură dată, se poate calcula pentru fiecare reacţie în parte,

folosind valorile variației entalpiei și entropiei cu ajutorul formulei cunoscute:

$$\log K = \frac{-\Delta H_T^0}{4{,}574\ T} + \frac{\Delta S_T^0}{4{,}574}$$

unde ΔH_T^0 și ΔS_T^0 reprezintă variația entalpiei și entropiei la temperatura T, în condiții-standard. Acestea, la rîndul lor, se calculează din căldura de formare și entropia componenților sistemului dat. Valorile acestor mărimi la temperatura de 298°K sînt date în tabela 1.

Tabela 1

	$-\Delta H_{f\,298°}$	$S_{298°}$
NH_3 gaz	11040 cal.	46,01 cal.
CH_3OH gaz	48500 cal.	56,70 cal.
MMA gaz	6700 cal.	57,73 cal.
DMA gaz	7050 cal.	65,30 cal.
TMA gaz	10550 cal.	69,00 cal.
H_2O gaz	57800 cal.	45,11 cal.

Cunoscînd pentru fiecare component din sistem variația căldurii specifice la presiune constantă Cp cu temperatura [1], se poate calcula constanta de echilibru la temperatura T cu formula generală:

$$\log K = \frac{-\Delta H_{298}^0}{4{,}574\ T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4{,}574} + \int_{298}^{T} -\Delta C_p dt + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p dt}{T}$$

S-au obținut următoarele ecuații pentru calculul variației constantelor de echilibru al ecuațiilor (1)—(4) cu temperatura:

$$\log K_1 = \frac{1084}{T} + 0{,}010$$

$$\log K_2 = \frac{1028{,}4}{T} - 0{,}877$$

$$\log K_3 = \frac{687{,}8}{T} - 0{,}792$$

$$\log K_4 = \frac{-1725{,}1}{T} + 1{,}673$$

Valorile acestor constante de echilibru în domeniul de temperatură utilizat în reactoarele industriale sînt prezentate în tabela 2.

Tabela 2

t, °C	350	380	400	425	450
K_1	56,5	47,0	42,0	36,7	32,5
K_2	5,9	5,0	4,5	3,8	3,5
K_3	2,05	1,92	1,70	1,61	1,44
K_4	0,081	0,108	0,130	0,168	0,195

Modelul matematic

Deoarece în sistem sînt prezenți șase componenți (necunoscute), va fi nevoie să se întocmească un sistem de șase ecuații cu șase necunoscute, a cărui rezolvare va permite calculul concentrațiilor la echilibru, indiferent de presiune. Se notează cu:

x — fracția molară a amoniacului;
y — fracția molară a monometilaminei;
z — fracția molară a dimetilaminei;
u — fracția molară a trimetilaminei;
v — fracția molară a metanolului;
w — fracția molară a apei.

Pentru a se stabili sistemul de ecuații se scrie:

1. Conservarea numărului total de molecule, luat egal cu 1.
2. Conservarea numărului total de radicali metil, notat cu B, raportat la numărul total de molecule.
3. Conservarea numărului total de radicali OH, notat cu C, raportat la numărul total de molecule.
4. Aplicarea legii acțiunii maselor pentru trei din cele patru reacții.

Sistemul de ecuații, valabil pentru o temperatură dată, va fi:

$$x + y + z + u + v + w = 1$$
$$y + 2z + 3u + v = B$$
$$v + w = C$$
$$yw/vx = K_1$$
$$xz/y^2 = K_2$$
$$yz/xu = K_4$$

Valorile constantelor B și C sînt determinate de compoziția amestecului de alimentare. Între constantele de echilibru există relația $K_2K_3K_4 = 1$.

Pentru a soluționa sistemul de ecuații se introduce o nouă variabilă $\alpha = y/x$ și se exprimă necunoscutele z, u, v și w în funcție de α și x. Se ajunge la următoarea ecuație de gradul patru în α:

$$\alpha^4 K_2(3 - 2C - B) + \alpha^3 K_2[K_4(2 - B - C) + K_1(3 - B - 3C)] + \alpha^2 K_4[1 - B + K_1 K_2(2 - 2C - B)] + \alpha K_4[K_1(1 - C - B) + C - B] - BK_1 K_4 = 0$$

Această ecuație s-a rezolvat prin metoda iterativă Newton-Raphson folosind un calculator electronic Felix C 256. Pentru selectarea rădăcinilor s-au impus condițiile:

$$0 \leqslant \alpha \leqslant 1$$

și:

$$x + y + z + u + v + w = 1 \pm 0{,}01$$

Schema logică a programului de calcul este prezentată în figura 1

Cunoscînd pe α, s-au calculat fracțiile molare cu ajutorul relațiilor:

$$x = \frac{1 - C}{1 + \alpha + \alpha^2 K_2 + \alpha^3 K_2/K_4}$$

$$y = \alpha x$$

$$z = \alpha^2 K_2 x$$

$$u = \frac{K_2}{K_4}\alpha^3 x$$

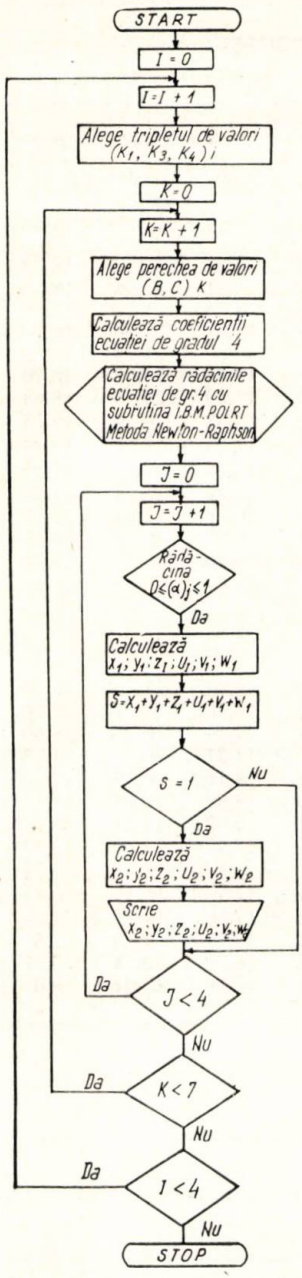


Fig. 1. Schema logică a programului de calcul.

$$w = \frac{C}{(\alpha/K_1 + 1)}$$

$$v = \frac{\alpha w}{K_1}$$

În final s-au transformat fracțiile molare în fracții în greutate, care s-au înregistrat.

Rezultate calculate

Condițiile inițiale, respectiv cele de alimentare a reactorului, sînt trecute în tabela 3. S-a menținut constant raportul molar NH_3/CH_3OH egal cu 2,5/1, cu excepția condiției nr. 13, la care acest raport a fost mărit la 3/1. Pînă la condiția nr. 7 s-a menținut constantă cantitatea totală de DMA și TMA din amestecul inițial, variind raportul dintre cele două amine de la 15 pînă la 75% DMA. În a doua serie de condiții (de la nr. 8—14), s-a menținut constant raportul dintre DMA și TMA (40/60) și s-a micșorat cantitatea totală a acestora de la 0,1 la 0,0 fracții molare.

Compoziția produsului de reacție, calculată pentru patru temperaturi diferite, este prezentată în tabela 4. Numărul de ordine din această tabelă corespunde condiției inițiale respective indicată în tabela 3.

Din analiza datelor prezentate în tabela 4 rezultă următoarele:

— Procentul (în greutate) de MMA existentă în produsul de reacție la echilibru crește odată cu creșterea temperaturii, maximul obținîndu-se deci la 450°C.

— Creșterea temperaturii favorizează, de asemenea, formarea DMA.

— Cantitatea de TMA scade odată cu creșterea temperaturii.

— Variația cantității de MMA la o temperatură dată prezintă un maxim la o valoare a constantei *B* egală cu aproximativ 0,50.

— Cantitatea de DMA și TMA, pentru o temperatură dată, scade odată cu micșorarea valorii constantei *B* pentru limitele studiate.

Tabela 3

CONDIȚII INIȚIALE

Nr. crt.	B	C	Compoziția prod. alimentare % gr				Compoziția amestec DMA+TMA % gr		Observații
			NH_3	CH_3OH	DMA	TMA	DMA	TMA	
1	0,5296	0,2580	44,50	33,40	3,32	18,78	15,00	85,00	
2	0,5247	0,2565	44,50	33,40	5,55	16,55	25,00	75,00	
3	0,5196	0,2560	44,50	33,40	7,67	14,43	35,00	65,00	
4	0,5140	0,2560	44,50	33,40	9,95	12,15	45,00	55,00	
5	0,5097	0,2545	44,50	33,40	12,14	9,96	55,00	45,00	
6	0,5050	0,2540	44,50	33,40	14,34	7,76	65,00	35,00	
7	0,4998	0,2530	44,50	33,40	16,55	5,55	75,00	25,00	
8	0,4940	0,2600	45,70	34,40	6,72	13,18	40,00	60,00	
9	0,4710	0,2630	46,80	35,25	6,04	11,91	40,00	60,00	
10	0,4250	0,2690	49,10	37,10	4,66	9,14	40,00	60,00	
11	0,3780	0,2740	51,75	38,95	3,20	6,30	40,00	60,00	
12	0,3320	0,2800	54,30	40,93	1,64	3,23	40,00	60,00	
13	0,2970	0,2450	58,32	36,60	1,68	3,30	40,00	60,00	
14	0,2860	0,2860	57,00	43,00	—	—	—	—	Raport mol. NH_3/CH_3OH = 3/1

Tabela 4

COMPOZIȚIA PRODUSULUI DE REACȚIE LA ECHILIBRU

(% gr.)

NH_3	MMA	DMA	TMA	H_2O	CH_3OH	Cond. inițială
			380°C			
33,70	10,22	12,33	24,89	18,76	0,12	1
34,02	10,25	12,28	24,63	18,70	0,12	2
34,28	10,26	12,23	24,38	18,72	0,12	3
34,54	10,28	12,17	24,11	18,78	0,12	4
34,84	10,31	12,13	23,89	18,72	0,11	5
35,10	10,32	10,08	23,65	18,73	0,11	6
35,41	10,34	12,03	23,39	18,72	0,11	7
35,22	10,27	11,93	23,17	19,29	0,12	8
36,13	10,28	11,64	22,06	19,78	0,12	9
38,03	10,26	11,02	19,79	20,79	0,12	10
40,20	10,20	10,30	17,40	21,79	0,11	11
42,38	10,06	9,50	15,02	22,92	0,11	12
47,24	10,28	8,91	12,92	20,55	0,09	13
44,74	9,83	8,60	12,59	24,12	0,11	14
			400°C			
33,33	11,00	13,02	23,77	18,74	0,14	1
33,65	11,04	12,97	23,52	18,69	0,14	2
33,92	11,06	12,91	23,27	18,71	0,14	3
34,18	11,07	12,84	23,01	18,77	0,14	4
34,48	11,10	12,80	22,79	18,70	0,14	5
34,73	11,11	12,74	22,56	18,72	0,14	6
35,04	11,14	12,68	22,30	18,70	0,14	7
34,85	11,06	12,58	22,08	19,28	0,14	8
35,76	11,07	12,27	21,00	19,76	0,14	9
37,68	11,04	11,59	18,78	20,77	0,14	10
39,85	10,97	10,81	16,45	21,78	0,14	11
42,06	10,81	9,95	14,14	22,91	0,14	12
46,92	11,00	9,30	12,09	20,54	0,11	13
44,43	10,55	8,98	11,79	24,11	0,13	14

NH_3	MMA	DMA	TMA	H_2O	CH_3OH	Cond. inițială
			425°C			
32,77	12,26	13,87	22,20	18,72	0,19	1
33,09	12,29	13,81	21,96	18,66	0,18	2
33,36	12,31	13,75	21,72	18,68	0,18	3
33,62	12,33	13,67	21,46	18,74	0,18	4
33,92	12,36	13,62	21,24	18,68	0,18	5
34,17	12,38	13,56	21,02	18,70	0,18	6
34,49	12,40	13,49	20,76	18,68	0,18	7
34,30	12,32	13,38	20,56	19,25	0,18	8
35,22	12,32	13,03	19,51	19,74	0,18	9
37,15	12,28	12,28	17,37	20,75	0,18	10
39,34	12,18	11,41	15,13	21,76	0,18	11
41,57	11,99	10,46	12,92	22,89	0,18	12
46,44	12,22	9,72	10,95	20,52	0,14	13
43,97	11,69	9,40	10,69	24,08	0,17	14
			450°C			
32,45	12,96	14,34	21,25	18,70	0,22	1
32,77	13,00	14,36	21,01	18,64	0,22	2
33,04	13,02	14,29	20,77	18,66	0,22	3
33,30	13,03	14,21	20,51	18,72	0,22	4
33,60	13,07	14,16	20,30	18,66	0,22	5
33,85	13,08	14,09	20,08	18,67	0,22	6
34,17	13,11	14,02	19,83	18,66	0,21	7
33,98	13,02	13,90	19,64	19,23	0,22	8
34,91	13,02	13,53	18,61	19,72	0,22	9
36,84	12,97	12,72	16,51	20,73	0,22	10
39,05	12,86	11,80	14,33	21,74	0,21	11
41,29	12,65	10,79	12,19	22,87	0,21	12
46,14	12,87	10,00	10,28	20,51	0,17	13
43,72	12,31	9,66	10,04	24,07	0,20	14

Tabela 5

CONVERSIA METANOLULUI ÎN MMA, %

Condiția inițială nr.	1	2	3	4	5	6	7
Conversia calculată	40,00	40,05	40,20	40,25	40,30	40,30	40,50
Conversia experimentală	36,96	38,44	44,63	39,45	37,50	37,50	38,00

— Cantitatea totală a celor trei amine este maximă la începutul intervalului studiat, respectiv pentru $B = 0{,}5296$.

Rezultatele obținute prin calcul au fost verificate experimental într-o instalație-pilot. Reactorul de sinteză a fost umplut cu un catalizator format din alumină activă calcinată la 550°C. S-a lucrat la 450°C și o presiune de 18 atm. Condițiile inițiale au fost cele indicate în tabela 3.

În tabela 5 se prezintă comparativ conversia metanolului determinată experimental și cea calculată. Se observă că concordanța este bună, mai ales dacă se ține cont de erorile de analiză și de măsurare.

Concluzii

S-a prezentat și s-a rezolvat un model matematic care permite calculul compoziției la echilibru a produsului rezultat la sinteza metilaminelor din amoniac și metanol. Parametrii modelului sînt temperatura, numărul total de radicali metil și numărul total de radicali OH. În funcție de acești parametri, se pot stabili condițiile inițiale optime pentru obținerea uneia dintre amine, în cantitatea cea mai mare folosind recircularea celorlalte două. În acest fel, utilizînd un calculator electronic, s-au putut stabili condițiile care să favorizeze formarea monometilaminei prin recircularea la sinteză a unei părți din dimetil- și trimetilamină. De asemenea acest studiu a permis o reducere la minimum a numărului de experiențe efectuate în pilot, pentru determinarea și verificarea în același timp a acestor condiții.

Bibliografie

1. Kobe, K. A. și Harrisson, R. H., Petr. Ref. **33**, 1954, p. 161.
2. Egly, R. S. și Smith, E. F. Chem. Engng. Progr. **44**, 1948, p. 387.
3. Issoire, J., Chim. Ind. **79**, 1958, p. 163.
4. Smith, J. M., Chem. Engng. Progr. **44**, 1948, p. 521.
5. Issoire, J. și Co van Long, Bull. Soc. Chim. France **11—12**, 1960, p. 2004.

TUDOR SURDEANU
DUMITRU C. CÖRMÖS

Considerații privind utilizarea unei alumine calcinate indigene de înaltă puritate în fabricarea porțelanului superaluminos

II. Caracteristici fizico-mecanice ale porțelanului superaluminos obținut din alumina calcinată de înaltă puritate

D. C. 666. 59: 669. 712

The physical and mechanical properties of a superaluminous porcelain obtained from a high-purity calcined alumina prepared after a technology suggested by the authors and from the Alcoa A-14 alumina are discussed and compared.

Proprietățile fizico-mecanice ale produselor obținute dintr-un porțelan superaluminos sînt influențate de natura aluminei calcinate folosită ca materie primă [1].

Utilizarea ca materie primă a unor alumine calcinate cu un conținut ridicat de α-Al_2O_3 și cu un grad înalt de puritate permite obținerea unor mase ceramice superaluminoase, cu proprietăți fizico-mecanice superioare [2, 3]. În lucrare sînt tratate proprietățile fizico-mecanice ale unui porțelan superaluminos obținut dintr-o alumină calcinată indigenă de înaltă puritate, ale cărei caracteristici fizico-chimice au fost prezentate în partea I a acestei lucrări [4].

Comparativ, sînt prezentate proprietățile fizico-mecanice ale aceluiași porțelan superaluminos obținut din alumina calcinată de înaltă puritate Alcoa A-14 (S.U.A.)

Partea experimentală

Locul porțelanului superaluminos studiat se află în sistemul Al_2O_3—SiO_2—CaO—MgO, avînd următoarea compoziție chimică aproximativă (% gr): Al_2O_3 89—90%; SiO_2 7—9%; CaO 1—1,2%; MgO 1,5—1,7%. Pentru obținerea porțelanului superaluminos s-au folosit, în aceleași proporții, următoarele materii prime: alumină calcinată de înaltă puritate, caolin Aghireș, talc tratat chimic și carbonat de calciu.

S-a utilizat alumină calcinată de înaltă puritate din șarjele H_1, H_2 și H_3 calcinate la 1 540°C și măcinate uscat 10 ore, din șarja H_1 calcinată la 1 540°C și măcinată umed 20 de ore și alumina Alcoa A-14 [4]. Materiile prime, aduse în prealabil la o finețe de măcinare corespunzătoare reziduului zero pe sita cu 10 000 ochiuri/cm², au fost amestecate uscat timp de o oră cu alumina calcinată de înaltă puritate din șarjele H_1, H_2, H_3 și alumina Alcoa A-14. Amestecarea s-a făcut într-o moară cu bile în raportul materii prime: corpuri de măcinare = 1:0,75. Masele ceramice obținute prin amestecare uscată au fost apoi granulate la o umiditate de 4—4,5%. Alumina calcinată de înaltă puritate din șarja H_1, măcinată umed 20 de ore, a fost amestecată umed cu celelalte materii prime, timp de o oră, într-o moară cu bile, în raportul materii prime: corpuri de măcinare: apă = 1:0,75:0,60. Uscarea și granularea barbotinei, astfel obținute, s-au făcut prin atomizare, obținîndu-se o pulbere cu umiditatea de 0,2% și următoarea granulație:

reziduu pe sita cu 950 ochiuri/cm² = 56,00%;
reziduu pe sita cu 2830 ochiuri/cm² = 28,30%;
reziduu pe sita cu 4900 ochiuri/cm² = 6,35%;
trece prin sita cu 4900 ochiuri/cm² = 9,35%.

Formarea porțelanului superaluminos a fost studiată cu ajutorul analizei termodiferențiale și termogravimetrice, utilizînd un derivatograf tip M.O.M. — Budapesta sistem F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Condițiile de lucru au fost aceleași pentru toate termogramele. Toate termogramele prezintă aceeași alură, indiferent de șarja de alumină calcinată de înaltă puritate și de modul de preparare a masei ceramice. În figura 1 este prezentată termograma masei ceramice obținută din alumina calcinată de înaltă puritate din șarja H_1, măcinată umed 20 de ore.

Primul vîrf endotermic care apare pe curba ATD caracterizează deshidratarea caolinului de Aghireș, proces care are loc cu o viteză maximă la 520—525°C. Al doilea vîrf caracterizează deshidratarea talcului tratat chimic, care are loc cu o viteză maximă la temperatura de 720—725°C. Pierderile în greutate marcate pe curba TG, care caracterizează aceste procese, sînt de 1,1—1,2% pentru deshidratarea caolinului și de 0,9—1,0% pentru deshidratarea talcului. Pierderea totală în greutate pînă la 1500°C este de 2,8—3,0%. Reacțiile de formare a componenților finali în porțelanul superaluminos sînt marcate pe curbele analizei termodiferențiale prin minimul prelungit care apare pînă la 1500°C.

Pentru studierea proprietăților fizico-mecanice ale porțelanului superaluminos au fost presate epruvete

Nota I a apărut în Revista de chimie nr. 2, 1975.

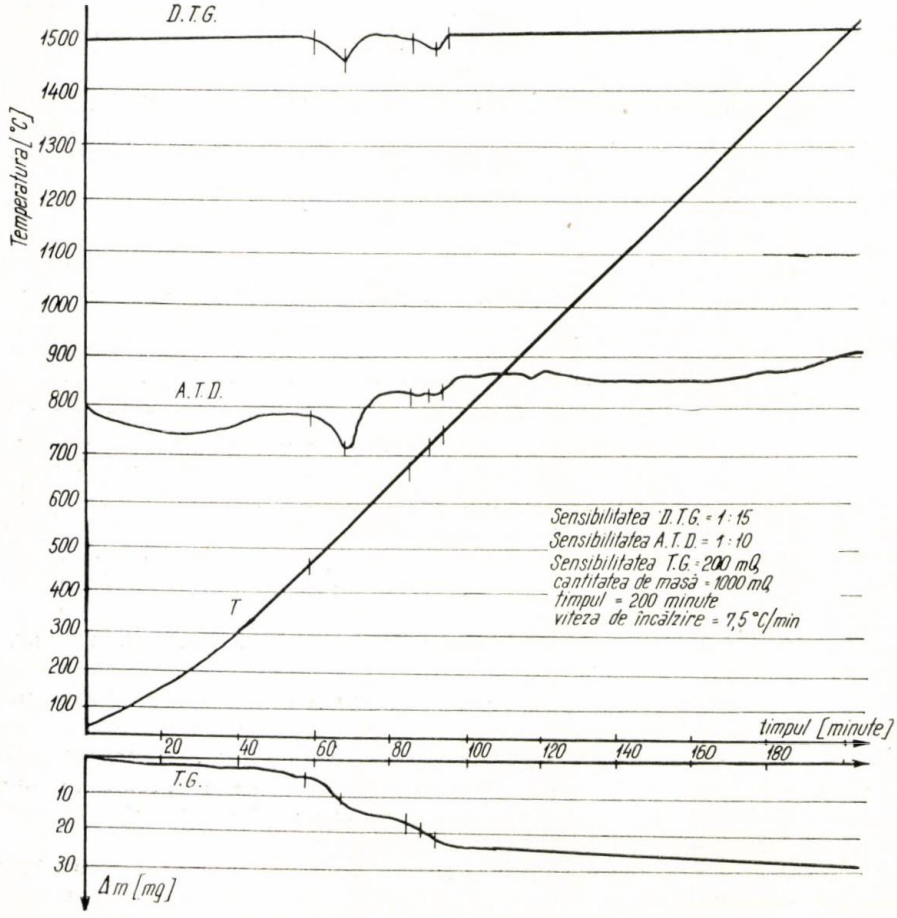


Fig. 1. Termograma masei ceramice cu alumina calciantă de înaltă puritate din șarja H_1, calcinată la 1540°C și măcinată umed 20 de ore.

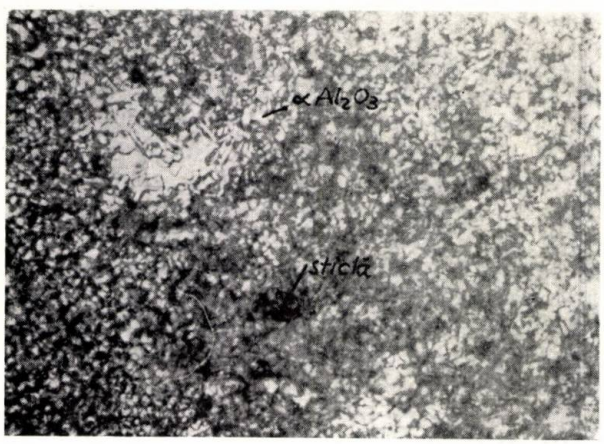


Fig. 3. Microfotografia masei ceramice obținute din alumină calcinată de înaltă puritate din șarja H_2, calcinată la 1540°C și măcinată 10 ore.

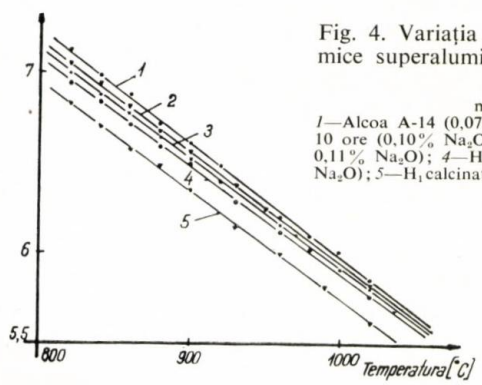


Fig. 4. Variația rezistivității de volum a masei ceramice superaluminoase obținute cu alumină calcinată de înaltă puritate:
masa ceramică cu alumina
1—Alcoa A-14 (0,07% Na_2O); *2*—H_1 calcinată la 1540°C, măcinată 10 ore (0,10% Na_2O); *3*—H_2 calcinată la 1540°C, măcinată 10 ore 0,11% Na_2O); *4*—H_3 calcinată la 1540°C, măcinată 10 ore (0,12% Na_2O); *5*—H_1 calcinată la 1540°C, măcinată umed 20 ore (0,15% Na_2O)

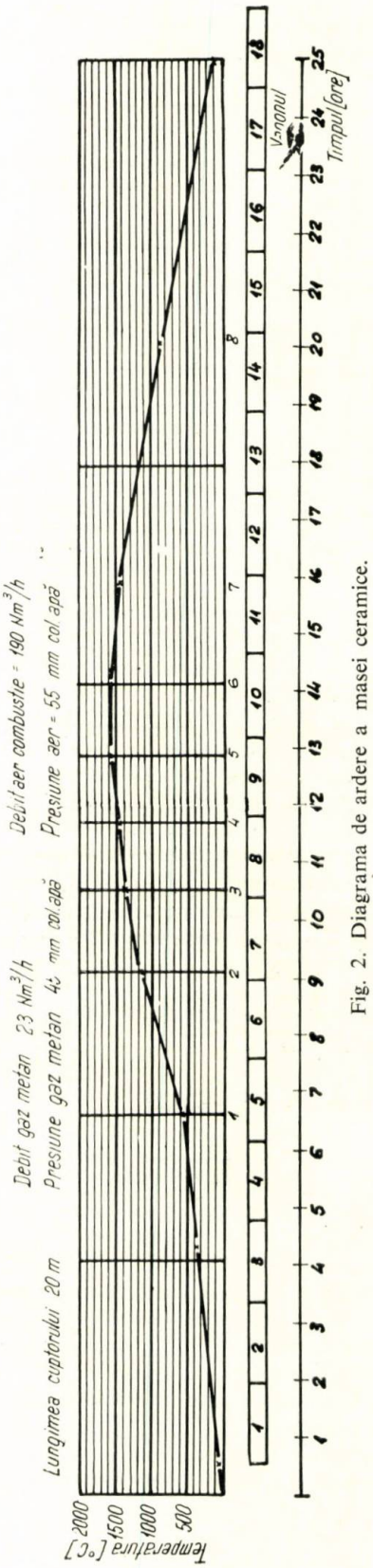


Fig. 2. Diagrama de ardere a masei ceramice.

în matrițe de oțel la presiuni de 5500, 2000 și 1000 kgf/cm² și semiizostatic, la presiunea de 250 kgf/cm². Densitățile obținute la presare sînt prezentate în tabela 1. Cea mai mare densitate la presare au avut-o

Tabela 1

DENSITATEA LA PRESARE A MASEI CERAMICE SUPERALUMINOASE OBȚINUTĂ CU ALUMINĂ CALCINATĂ DE ÎNALTĂ PURITATE [g/cm³]

Nr. crt.	Șarja aluminei calcinate de înaltă puritate	Presiunea de presare a epruvetelor			
		5500 kgf/cm²	2000 kgf/cm²	1000 kgf/cm²	250 kgf/cm²
1	H_1 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	2,48	2,40	2,25	2,09
2	H_1 calcinată la 1540°C măcinată umed 20 ore*	2,50	2,42	2,26	2,21**
3	H_2 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	2,49	2,39	2,24	2,10
4	H_3 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	2,49	2,40	2,24	2,09
5	Alumină ALCOA A-14	2,51	2,40	2,25	2,10

* Uscare și granulare prin atomizare
** Presare izostatică la 450 kgf/cm²

epruvetele obținute din masa ceramică cu alumina calcinată de înaltă puritate din șarja H_1, măcinată umed 20 de ore. La presiuni sub 2000 kgf/cm², densitățile obținute la presare pentru epruvetele obținute din celelalte mase ceramice sînt foarte apropiate pentru aceeași presiune de presare. Densitățile la presare scad, așa cum era și normal, cu presiunea de presare, o compactitate mai mare obținîndu-se pentru epruvetele presate izostatic. Epruvetele au fost arse la 1570°C într-un cuptor tunel cu gaz, în atmosferă slab oxidantă, după regimul de ardere prezentat în figura 2.

După ardere, toate masele ceramice au fost complet sinterizate, avînd absorbția de apă și porozitatea aparentă zero. Densitățile aparentă și reală (tabela 2) ale masei ceramice au fost influențate foarte puțin de șarja de alumină calcinată de înaltă puritate și de presiunea de presare a epruvetelor. Densitatea aparentă a avut valori cuprinse între 3,45 și 3,42 g/cm³, iar cea reală, între 3,54 și 3,56 g/cm³, pentru masa ceramică preparată pe cale uscată. Aceste valori se încadrează în limitele toleranțelor de măsură, conform STAS 125—64.

Așa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [1], o puternică influență asupra densității aparente și reale a masei ceramice a avut-o modul de preparare. Astfel, masa ceramică preparată prin amestecare umedă din alumina calcinată de înaltă puritate din șarja H_1 a avut densitatea aparentă cuprinsă între 3,50 și 3,53 g/cm³ și densitatea reală de 3,59 g/cm³. Contracția liniară la ardere a masei ceramice (tabela 3) a fost puternic influențată de presiunea de presare a epruvetelor, de modul de preparare a masei ceramice și de repartiția granulometrică a aluminei de înaltă puritate. Aceasta în condițiile menținerii constante a proporției dintre celelalte materii prime și a celorlalți parametri ai procesului tehnologic. Astfel, cele mai mari valori ale contracției liniare la ardere de 18,17% în direcția presării epruvetelor s-au obținut pentru masa ceramică preparată pe cale umedă din alumina calcinată de înaltă puritate din șarja H_1, la presiunea de presare de 250 kgf/cm². Cele mai mici valori ale contracției s-au obținut pentru masa ceramică preparată pe cale uscată din alumina calcinată din șarja H_1, măcinată uscat 10 ore.

Studiul microscopic al masei ceramice sinterizate la 1570°C, după regimul de ardere prezentat în figura 2, a arătat că, indiferent de șarja de alumină calcinată de înaltă puritate și de modul de preparare, masa ceramică este constituită din cristale microprismatice de α-Al_2O_3, unele dintre ele incomplet dezvoltate, înconjurate de o fază sticloasă, care constituie liantul dintre cristalele de α-Al_2O_3. Dimensiunile cristalelor de α-Al_2O_3 ajung pînă la valori de 40 μm.

În figura 3 este prezentată microfotografia masei ceramice obținută din alumina calcinată de înaltă

Tabela 2

DENSITATEA APARENTĂ ȘI REALĂ A MASEI CERAMICE SUPERALUMINOASE OBȚINUTĂ CU ALUMINĂ CALCINATĂ DE ÎNALTĂ PURITATE [g/cm³]

Nr. crt.	Șarja aluminei calcinate de înaltă puritate	Densitatea aparentă, presiunea de presare, kgf/cm²				Densitatea reală, [g/cm³]
		5500	2000	1000	250	
1	H_1 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	3,45	3,43	3,43	3,43	3,55
2	H_1 calcinată la 1540°C măcinată 20 ore*	3,51	3,50	3,50	3,53**	3,59
3	H_2 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	3,44	3,42	3,42	3,42	3,54
4	H_3 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	3,44	3,42	3,42	3,42	3,54
5	alumină ALCOA A-14	3,45	3,43	3,43	3,43	3,56

* Uscare și granulare prin atomizare
** Presare izostatică la 450 kgf/cm²

Tabela 3

CONTRACȚIILE MASEI CERAMICE SUPERALUMINOASE OBȚINUTĂ CU ALUMINĂ CALCINATĂ DE ÎNALTĂ PURITATE

Nr. crt.	Șarja aluminei calcinate de înaltă puritate	Presiunea de presare a epruvetelor, kgf/cm²							
		5500		2000		1000		250	
		în direcția presării	perpendicular pe direcția presării	în direcția presării	perpendicular pe direcția presării	în direcția presării	perpendicular pe direcția presării	în direcția presării	perpendicular pe direcția presării
1	H_1 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	12,44	11,32	14,74	13,79	14,91	14,31	15,99	15,49
2	H_2 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	13,20	13,00	15,48	14,82	17,07	16,05	17,83	17,51
3	H_3 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	13,54	12,38	15,04	13,89	16,16	15,14	17,48	16,60
4	Alumină ALCOA A-14	12,50	11,06	13,08	12,90	15,27	14,42	17,98	17,21
5	H_1 calcinată la 1540°C măcinată umed 20 ore*	13,67	13,30	15,94	15,83	16,74	16,38	18,17	17,67

* Uscare și granulare prin atomizare.

puritate din șarja H_2, calcinată la 1540°C și măcinată uscat 10 ore. Pentru evidențierea deosebirilor sau asemănărilor dintre proprietățile masei ceramice superaluminoase preparate din alumina calcinată de înaltă puritate obținută de autori și din alumina Alcoa A 14, s-au determinat proprietățile mecanice (tabela 4) și rezistivitatea electrică de volum (fig. 4).

Tabela 4

PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE MASEI CERAMICE SUPERALUMINOASE OBȚINUTĂ CU ALUMINĂ CALCINATĂ DE ÎNALTĂ PURITATE.

nr. crt.	Șarja aluminei calcinate de înaltă puritate	Rezistența la compresiune, kgf/cm²	Reziliența kgf·cm/cm³	Rezistența la încovoiere, kgf/cm²
1	H_1 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	11 720	3,63	2 930
2	H_2 calcinată la 1540°C măcinată 10 ore	11 440	3,55	2 850
3	H_3 calcinată la 1540°C	14 580	4,35	3 060
4	Alumină ALCOA A-14	10 480	3,47	2 700
5	H_1 calcinată la 1540°C măcinată 20 ore umed*	16 060	4,50	3 080

* Uscare și granulare prin atomizare.

Rezistența la compresiune s-a determinat pe epruvete cilindrice presate la 5 500 kgf/cm², iar reziliența și rezistența la încovoiere pe epruvete prismatice presate la 1000 kgf/cm². Rezistențele mecanice sînt foarte apropiate ca valori pentru masa ceramică obținută pe cale uscată din alumina Alcoa A 14 și alumina calcinată de înaltă puritate din șarjele H_1, H_2. Valori mai mari ale rezistențelor mecanice s-au obținut pentru masa ceramică obținută pe cale umedă din alumina din șarja H_1 și pe cale uscată din alumina din șarja H_3.

În domeniul de temperatură studiat, variația logaritmului rezistivității electrice de volum are un caracter liniar pentru toate masele ceramice (fig. 4). Rezistivitățile de volum scad cu creșterea temperaturii, și în condițiile folosirii aceluiași raport între materiile prime și a acelorași parametri tehnologici sînt influențate de conținutul de Na_2O din alumina calcinată (conținut trecut pe figura 4). Rezistivitățile scad cu creșterea conținutului de Na_2O.

Creșterea timpului de măcinare a aluminei calcinate, în condițiile folosirii unor mori cu bile, cu căptușeală și corpuri de măcinare cu un conținut ridicat de Na_2O, duce la creșterea conținutului de Na_2O din pulberea de alumină calcinată și la scăderea rezistivității de volum a porțelanului obținut din această alumină.

Conținutul de Na_2O al aluminei calcinate la 1540°C din șarja H_1 a crescut prin măcinare umedă de la 0,08% la 0,15%, ceea ce a făcut ca porțelanul superaluminos obținut din această alumină pe cale umedă să prezinte rezistivitățile cele mai mici. Cele mai mari rezistivități electrice de volum s-au obținut pentru porțelanul superaluminos obținut din alumina Alcoa A 14.

Concluzii

1. Utilizarea aluminei calcinate de înaltă puritate, obținută după un procedeu indicat de autori, în fabricarea porțelanului superaluminos, permite obținerea unor produse cu caracteristici fizico-mecanice asemănătoare celor fabricate din alumina Alcoa A 14.

2. Asupra proprietăților fizico-mecanice ale porțelanului superaluminos obținut din alumina calcinată de înaltă puritate au influență compoziția chimică și granulometrică a aluminei (șarja de fabricație) și modul de preparare a masei ceramice, în condițiile menținerii constante a celorlalți parametri tehnologici.

Bibliografie

1. Surdeanu, T., Industria ușoară, **18**, nr. 11, 1971, p. 700.
2. Permikina, M. N. și colab. Ogneuporî, 1971.
3. Surdeanu, T., Industria ușoară, **20**, nr. 6, 1973, p. 350.
4. Cörmös, C. D. și Surdeanu, T., Rev. Chim., **26**, nr. 2, 1975.

▲ ▲ ▲

MARIA CONSTANTINESCU
ION A. ATANASIU

Dizolvarea oțelului inoxidabil 18/10 în mediu acid, în curent ondulat. II. Influența parametrilor curentului ondulat*

D.C. 669.14.018.8:532.73

An increase in the dissolving and passivating electrochemical characteristics of the stainless steel 18/10 has been noticed in the presence of the undulated current. The stainless steel 18/10 presents an increase in the density of the critical current of passivating into undulated current 2.5 times greater than that into continuous current (1 M H_2SO_4). The influence of the undulated current is maximum at a ratio of $I_a/I_c = 2$ in solutions of sulphuric and orthophosphoric acids and at a ratio of $I_a/I_c = 4$ in hydrochloric acid solutions. The frequency interval at which high dissolving speeds are obtained are 10 c/s — 80 c/s. The highest metal quantities have been dissolved at the frequency 30 c/s in all the electrolytes studied. Due to the depolarizing effect displayed by the alternating current on the anodic dissolving reaction of the stainless steel 18/10, the polarization curves are displaced towards the field of more negative potentials as compared to the curve obtained with continuous current. The magnitude of depolarization increases with the density of the continuous current.

Efectul raportului intensității curentului alternativ și continuu

Curentul ondulat joacă rolul unui depolarizant, procesul de electroliză desfășurîndu-se numai sub acțiunea curentului continuu [1].

Dacă suprapunerea curentului alernativ se face pe un singur electrod al celulei de electroliză, o depolarizare este posibilă cînd este îndeplinită condiția:

$$I_a > 0{,}61\ I_c \qquad (1)$$

Relația (1) indică minimum de eficacitate a curentului ondulat (2). Trebuie să se cunoască exact caracteristica curentului continuu utilizat și să se dea amplitudinii curentului alternativ o valoare astfel

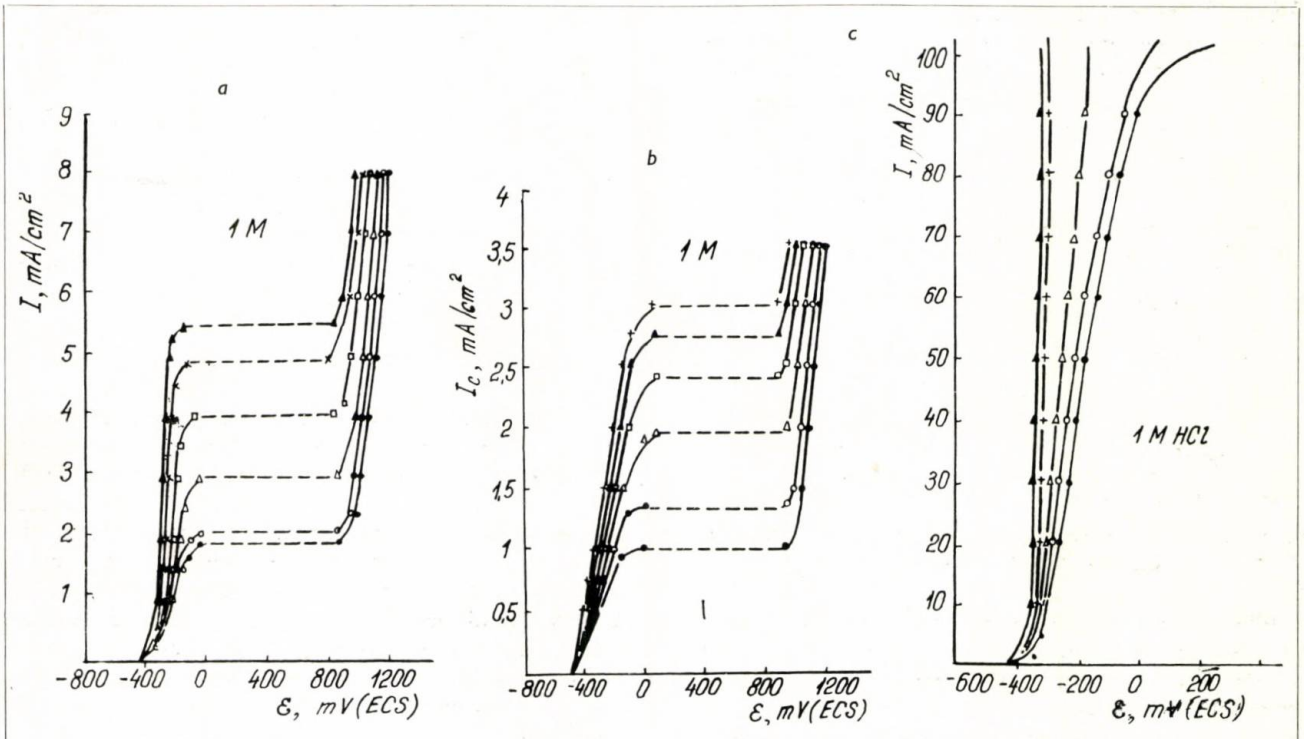


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică a oțelului inoxidabil 18/10 în soluție de H_2SO_4, 1 M (*a*), H_3PO_4, 1 M (*b*) și HCl, 1 M (*c*), în funcție de raportul I_a/I_c:
a — (•) — curent continuu; (○) — 0,5; (Δ) — 1; (▲) — 2; (x) — 3; (□) — 4; *b* — (•) — curent continuu; (0) — 1; (+) — 2; (▲) — 3; (□) — 4; (Δ) — 5; *c* — (•) — curent continuu; (○) — 2; (Δ) — 3; (▲) — 4; (+) — 5.

* Nota I a apărut în Revista de chimie 26, nr. 2 1975

încît să fie în raport favorabil cu curbura pe care o are curba de polarizare în domeniul de lucru ales.

S-au trasat curbe densitate de curent-potențial anodic în soluții de acid sulfuric, de acid ortofosforic și de acid clorhidric, pentru diferite valori ale raportului I_a/I_c (fig. 1).

Din curbele de polarizare se observă că, la valori mici ale raportului I_a/I_c, influența curentului ondulat asupra dizolvării oțelului inoxidabil 18/10 este mică. În sistemele oțel inoxidabil/H_2SO_4 și oțel inoxidabil/H_3PO_4, la raportul $I_a/I_c = 2$, se obțin cele mai mari viteze de dizolvare. Valori mai mari ale raportului I_a/I_c nu permit influențarea în prea mare măsură a procesului de dizolvare anodică a oțelului inoxidabil.

Din tabela 1 se vede că, în soluție de H_2SO_4 1 M, densitatea curentului critic de pasivizare crește de la 1,9 mA/cm², cît este în curent continuu, la 5,5 mA/cm², în curent ondulat, la $I_a/I_c = 2$.

Tabela 1

DENSITĂȚILE CURENTULUI CRITIC DE PASIVIZARE (mA/cm²) A OȚELULUI INOXIDABIL 18/10, ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL I_a/I_c.

Soluție	Curent continuu	Curent suprapus I_a/I_c					
		0,5	1	2	3	4	5
1 M H_2SO_4	1,90	2,10	3,00	5,50	4,90	4,00	—
1 M H_3PO_4	1,00	—	1,35	3,00	2,75	2,40	1,95

În soluție 1 M H_3PO_4, creșterea este mai mică: de la 1 mA/cm², cît este în curent continuu, la 3 mA/cm², în curent suprapus, la $I_a/I_c = 2$.

În cazul sistemului oțel inoxidabil/HCl, valoarea $I_a/I_c = 4$ influențează în cea mai mare măsură viteza de dizolvare. În soluții de HCl se obține un palier corespunzător densității curentului critic de pasivizare numai în cazul curentului continuu, și în acest caz la valori mari (100 mA/cm²).

Influența curentului ondulat asupra dizolvării oțelului inoxidabil 18/10 este scoasă în evidență și prin rezultatele obținute prin metoda pierderii în greutate (tabela 2).

Din tabela 2 rezultă că, odată cu creșterea raportului I_a/I_c, se dizolvă o cantitate din ce în ce mai mare de aliaj.

Acest fapt se explică prin aceea că, pe măsură ce crește intensitatea componentei alternative, crește și mărimea semiperioadei anodice a curentului ondulat.

Din analiza datelor prezentate în tabela 2 se desprinde clar influența naturii electrolitului asupra procesului de dizolvare anodică a oțelului inoxidabil.

Cele mai mici cantități de metal se dizolvă în acid ortofosforic, ceea ce arată că, în acest mediu, starea de pasivitate se instalează mai ușor. Cele mai mari cantități de aliaj se dizolvă în HCl, deci reiese rolul pe care îl au ionii de halogen în mărirea vitezei de dizolvare.

Tabela 2

PIERDERILE ÎN GREUTATE LA DIZOLVAREA ANODICĂ A OȚELULUI INOXIDABIL 18/10 ÎN CURENT ONDULAT, LA DIFERITE VALORI ALE RAPORTULUI I_a/I_c. ($D_c = 2$ A/dm², $I = 0{,}04$ A, timp = 1/2 h)

I_a/I_c	H_2SO_4 1 M	H_3PO_4 1 M	HCl 1 M
Curent continuu	0,0130	0,0050	0,0198
2	0,0192	0,0062	0,0218
4	0,0344	0,0144	0,0382
6	0,0435	0,0158	0,0585
8	0,0502	0,0172	0,0788
10	0,0676	0,0284	0,0816
12	0,0791	0,0404	0,0991
14	0,0966	0,0521	0,1166
16	0,1135	0,0624	0,1285
18	0,1306	0,0694	0,1406
20	0,1478	0,0836	0,1608

Sub acțiunea curentului alternativ, potențialul de electrod variază periodic. Variația valorii medii în timp a potențialului, comparată cu valoarea obținută în absența curentului alternativ, este deplasată ca urmare a polarizării asimetrice a electrodului [3].

În figura 2 sînt trasate curbele de polarizare anodică a oțelului inoxidabil 18/10 în zona activă în H_2SO_4, H_3PO_4 și HCl.

În curent ondulat, curbele de polarizare anodică sînt deplasate spre potențiale mai electronegative.

În cazul dizolvării oțelului inoxidabil 18/10 în soluție de H_2SO_4 1 M, la o valoare a raportului $I_a/I_c = 2$, se obține cea mai mare deplasare a potențialului de electrod (tabela 3).

Tabela 3

POTENȚIALUL ANODIC AL OȚELULUI INOXIDABIL 18/10 ÎN SOLUȚIE DE H_2SO_4, 1M PENTRU DIVERSE VALORI ALE RAPORTULUI I_a/I_c (DENSITATEA CURENTULUI CONTINUU ESTE DE 1,8 mA/cm²)

	Curent continuu	Curent suprapus, I_a/I_c				
		0,5	1	2	3	4
Potențial, V	—0,155	—0,160	—0,210	—0,335	—0,290	—0,250

Depolarizarea crește odată cu creșterea densității curentului continuu de polarizare. Astfel, dacă pentru o densitate de 1,0 mA/cm² la $I_a/I_c = 2$ se obține o depolarizare de 0,135 V, la o densitate de curent de 1,8 mA/cm² valoarea depolarizării crește la 0,180 V, la același raport I_a/I_c.

Efectul depolarizant maxim se obține pentru sistemul oțel inoxidabil 18/10 — acid ortofosforic la același raport $I_a/I_c = 2$, cînd pentru o densitate de curent de 0,8 mA/cm² se obține o deplasare a potențialului anodic cu 0,165 V (tabela 4).

La o densitate de 0,5 mA/cm², se obține o depolarizare mai mică (0,085 V).

În cazul soluției de HCl, depolarizarea maximă se obține la un raport al densităților de curent $I_a/I_c = 4$ (tabela 5).

O creștere a densității curentului continuu de la 40 la 50 mA/cm², la $I_a/I_c = 4$, duce la mărirea depolarizării de la 0,170 la 0,180 V.

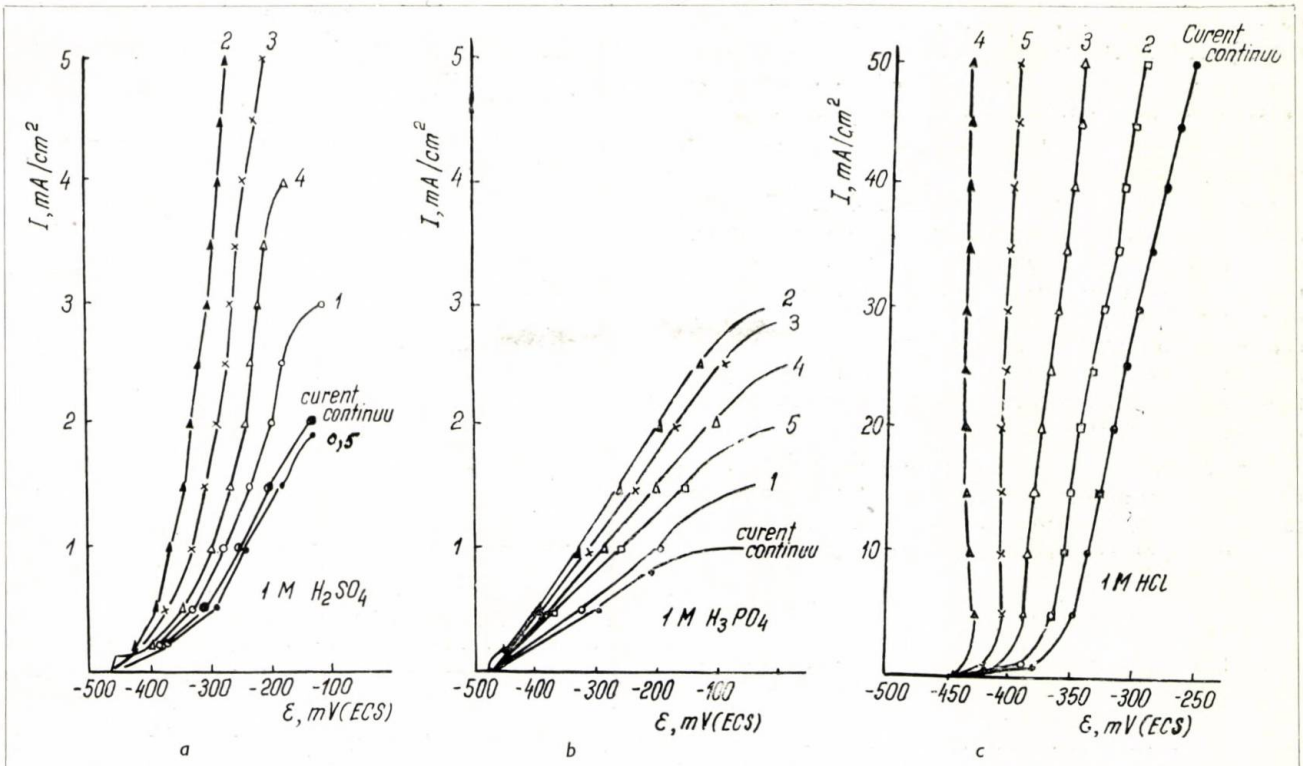


Fig. 2. Curbele de polarizare anodică a oțelului inoxidabil 18/10, în soluții de H_2SO_4 (*a*), H_3PO_4 (*b*), HCl (*c*) în zona activă de dizolvare, pentru diferite valori ale raportului I_a/I_c.

a — ○ — curent continuu; ● — 0,5; □ — 1; ▲ — 2; x — 3; Δ — 4. *b* — ● — curent continuu; ○ — 1; ▲ — 2; x — 3; Δ — 4; Δ — 5. *c* — ● — curent continuu; □ — 2; Δ — 3; ▲ — 4; x — 5.

Tabela 4

POTENȚIALUL ANODIC AL OȚELULUI INOXIDABIL 18/10 ÎNTR-O SOLUȚIE DE H_3PO_4 1 M PENTRU DIFERITE VALORI ALE RAPORTULUI I_a/I_c (DENSITATEA CURENTULUI CONTINUU ESTE DE 0.8 mA/cm²)

	Curent continuu	Curent suprapus I_a/I_c				
		1	2	3	4	5
Potențial, V	−0,185	−0,230	−0,350	−0,335	−0,315	−0,285

Tabela 5

POTENȚIALUL ANODULUI DE OȚEL INOXIDABIL 18/10 ÎN SOLUȚIE DE HCl 1M, PENTRU DIVERSE VALORI ALE RAPORTULUI I_a/I_c (DENSITATEA CURENTULUI CONTINUU ESTE DE 40 mA/cm²)

	Curent continuu	Curent suprapus, I_a/I_c			
		2	3	4	5
Potențial, V	−0,270	−0,305	−0,350	−0,440	−0,400

Aceste deducții sînt în acord cu rezultatele obținute prin studii oscilografice. Se observă o aplatizare a formei sinusoidei în cazul curentului ondulat. Deformarea este în funcție de mărirea raportului I_a/I_c. La valori mici ale raportului, depolarizarea este nulă. Valoarea sa este maximă la un raport $I_a/I_c = 2$. La valori mai mari ale acestui raport, efectul depolarizant manifestat de curentul ondulat scade.

Influența frecvenței curentului alternativ

În lucrările existente în literatură [4, 5] se arată că, la toate densitățile curentului de polarizare, viteza de dizolvare anodică a metalelor este mai mare la frecvențe joase, decît la frecvențe mari.

S-au trasat curbe de polarizare anodică a oțelului inoxidabil 18/10 în curent ondulat, în soluții de H_2SO_4, H_3PO_4 și HCl, la același raport $I_a/I_c = 2$, pentru diferite frecvențe ale curentului alternativ suprapus, cuprinse în intervalul 0—1000 c/s (fig. 3)

Pentru toate sistemele studiate, cea mai mare viteză de dizolvare se obține la frecvența de 30 c/s. Frecvențele mari (800—1000 c/s) dau rezultate comparabile cu valorile obținute în curent continuu.

Aceleași rezultate se obțin și din analiza datelor obținute prin metoda pierderii în greutate (tabela 6).

Tabela 6

PIERDERI ÎN GREUTATE (g) LA DIZOLVAREA OȚELULUI INOXIDABIL 18/10 ÎN CURENT ONDULAT, PENTRU DIVERSE FRECVENȚE ALE CURENTULUI ALTERNATIV (I_c = 0,04 A, I_a/I_c = 10, timp = 1/2 h)

Frecvența, c/s	1 M H_2SO_4	1 M H_3PO_4	1 M HCl
10	0,0674	0,0264	0,0774
30	0,0744	0,0304	0,0916
50	0,0676	0,0284	0,0816
80	0,0532	0,0274	0,0744
100	0,0518	0,0202	0,0684
200	0,0458	0,0188	0,0532
500	0,0266	0,0072	0,0418
800	0,0136	0,0050	0,0301
1000	0,0106	0,0042	0,0199

Pierderile în greutate cele mai mari se obțin la frecvențe cuprinse în intervalul cuprins dintre 10 și 80 c/s.

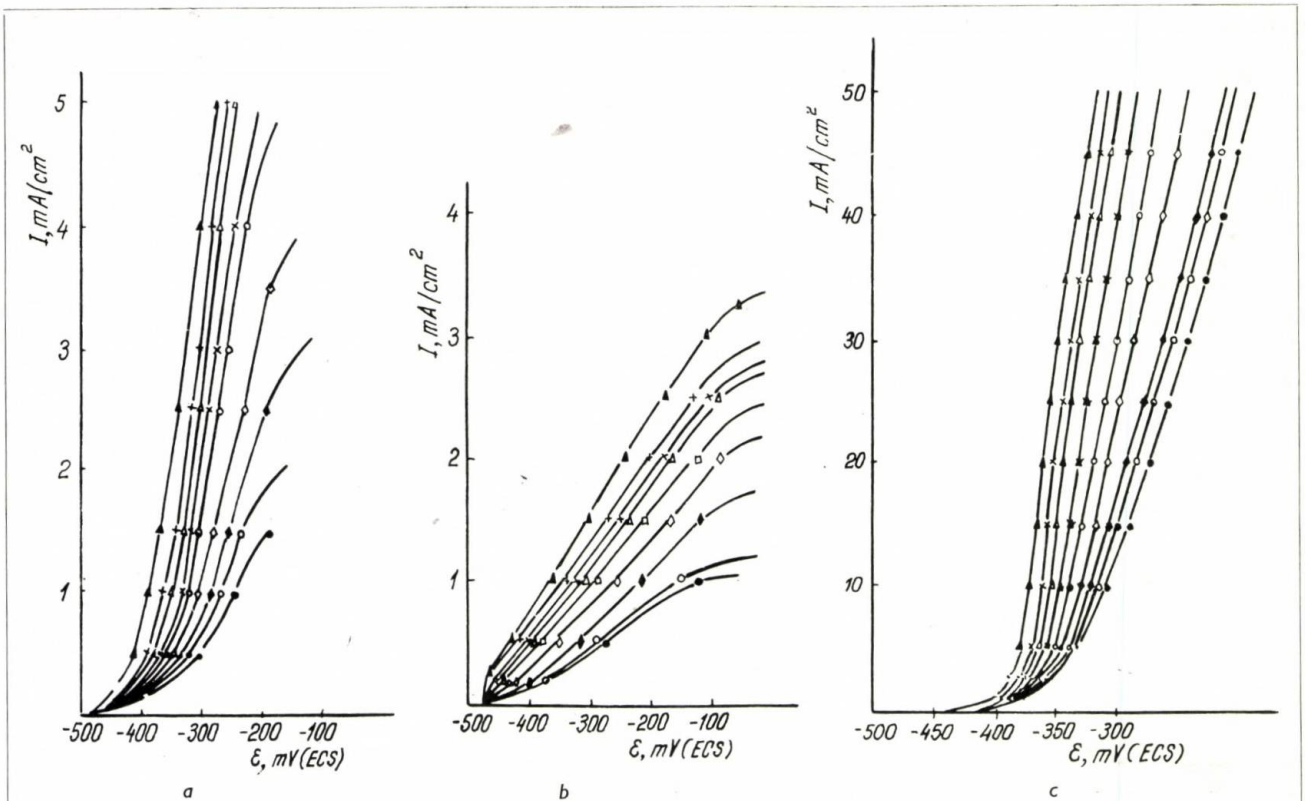


Fig. 3. Influența frecvenței curentului alternativ asupra polarizării oțelului inoxidabil 18/10, în soluție de H_2SO_4 1 M (*a*); H_3PO_4, 1 M (*b*) și de HCl, 1 M (*c*).
Frecvența: (Δ) — 10; (▲) — 30; (+) — 50; (x) — 80; (□) — 100 (◇) — 200; (✦) — 500; (○) — 800; (·) — 1 000 c/s.

Influența curentului ondulat asupra dizolvării anodice a oțelului inoxidabil poate fi explicată prin modul în care se plasează reacția de dizolvare a metalului față de reacția de ionizare a hidrogenului în semiperioada anodică.

Atunci cînd amplitudinea curentului alternativ este suficient de mare, rezultanta celor doi curenți va schimba de semn, și pentru un timp scurt anodul va deveni catod.

În timpul semiperioadei catodice, pe anod au loc următoarele procese:

1. Desorbția și ionizarea oxigenului absorbit în semiperioada anodică:

$$O_2 + 2\ H_2O + 4\ e \rightarrow 4\ OH^- \qquad (2)$$

2. Formarea unui strat dublu electric.

3. Descărcarea ionilor de hidrogen și adsorbția lui, cu formarea unui strat de hidrogen atomar:

$$H^+ + e \rightarrow H_{(ads)} \qquad (3)$$

4. Descărcarea ionilor metalici, care au trecut în soluție în semiperioada anodică precedentă:

$$M^{z+} + z\ e \rightarrow M \qquad (4)$$

În soluții puternic acide, la densități de curent suficient de mari, procesul de bază îl constituie reacția (3). În soluții neutre și slab acide, reacțiile de bază vor fi (2) și (4).

În semiperioada anodică au loc următoarele procese:

1. Ionizarea hidrogenului atomar adsorbit în semiperioada catodică:

$$H_{(ads)} \rightarrow H^+ + e \qquad (5)$$

2. Formarea unui strat dublu electric.

3. Trecerea ionului metalic în soluție:

$$M \rightarrow M^{z+} + z\ e \qquad (6)$$

4. Degajarea oxigenului ce rezultă prin descărcarea ionilor OH^-:

$$4\ OH^- + 4\ e \rightarrow O_2 + 2\ H_2O \qquad (7)$$

Reacția de ionizare a hidrogenului (5) decurge cu o supratensiune mai mică decît reacția de dizolvare a metalului (6).

Cantitatea de hidrogen adsorbit, însă, nu este mai mare la limită de ordinul unui monostrat [6]. Deci, cantitatea de electricitate pentru reacția (5) este limitată.

Prin creșterea raportului I_a/I_c crește semiperioada anodică, și o cantitate mai mare de energie electrică este pusă la dispoziție de către curentul alternativ pentru reacția de ionizare a metalului. Valori mari ale raportului I_a/I_c presupun semiperioade anodice mari, dar și semiperioade catodice mari, fapt care produce perturbații în desfășurarea procesului anodic.

În semiperioada catodică, stadiul lent al reacției catodice îl constituie îndepărtarea hidrogenului adsorbit.

La frecvențe joase, cea mai mare parte din atomii de hidrogen au suficient timp pentru a forma molecula și pentru a se degaja de pe suprafața electrodului, astfel încît hidrogenul adsorbit este în cantitate mică.

În semiperioada anodică următoare, pentru reacția de ionizare a hidrogenului se cheltuiește o cantitate mai mică de electricitate, cea mai mare parte fiind utilizată pentru dizolvarea oțelului inoxidabil.

Concluzii

Cea mai mare viteză de dizolvare se obține pentru raportul $I_a/I_c = 2$, pentru oțel inoxidabil 18/10, în soluție de H_2SO_4 și H_3PO_4, și pentru raportul intensităților $I_a/I_c = 4$, în soluție de HCl.

Efectul curentului ondulat este maxim la frecvența de 30 c/s pentru toate cele trei soluții de electrolit.

Acțiunea curentului ondulat asupra dizolvării anodice a oțelului inoxidabil 18/10 se manifestă printr-un proces de depolarizare.

Valoarea depolarizării crește odată cu creșterea densității curentului continuu.

Curbele densitate de curent — potențial anodic obținute în curent ondulat sînt deplasate în direcția potențialelor mai negative, față de curba obținută în curent continuu.

Bibliografie

1. Erdey-Gruz, T. și Devay, J., Acta Chim. Ac. Sci. Hung. **35**, 1963, p. 29.
2. Atanasiu, I. A. și Facsko, G., Electrochimie. Ed. tehnică, București, 1958, p. 415.
3. Seiga Matsuda, și Uhlig, H. H., J. Electrochem. Soc. **111**, 1964, p. 156.
4. Tomașov, N. D. și Strukov, N. N., J. Fiz. Him. **39**, 1965, p. 418.
5. Tomașov, N. D., Strukov, N. N. și Strukova, G. T., J. Fiz. Him. **41**, 1967, p. 2100.
6. Mihailovschi, I. N., J. Fiz. Him. **37**, 1963, p. 132.

* * *

cronică

A 5-a masă rotundă cu tema „Echilibre lichid-vapori"

Cea de-a 5-a întîlnire a specialiștilor care se ocupă cu obținerea datelor fundamentale pentru elaborarea proceselor de separare prin distilare și rectificare s-a desfășurat la Ploiești, la data de 21 aprilie a.c. Lucrările au fost deschise de dr. G. Kalmutzki, din partea C.N.I.T. – Prahova, și au fost conduse de prof. dr. doc. Rodica Vîlcu, din partea Institutului de chimie din București.

Au fost prezentate 8 lucrări: „Mărimi de abatere în sisteme binare neideale de neelectroliți din mărimi de amestecare" (R. Vîlcu, Z. Cenușe, Institutul de chimie, București), „Determinarea simultană a parametrilor în ecuațiile coeficienților de activitate și pentru tensiuni de vapori în cazul sistemelor formate în componenți nepurificabili" (D. Breban, C. Bucur, G. Andreescu, Fr. Gothard, ICPRP-Ploiești), „Verificarea folosirii ecuațiilor Wilson cu parametri generalizați în calculul echilibrelor lichid-vapori ale amestecurilor din parafine, cicloparafine și aromatice" (G. Sorescu, M. Codrea-Ciobanu, D. Breban, ICPRP-Ploiești), „Unele direcții de cercetare și rezultate recente în studiul echilibrelor lichid-vapori" (Fr. Gothard, ICPRP-Ploiești), „Date de echilibru lichid-vapori pentru hidrocarburi aromatice C_8 în prezență de diferiți solvenți" (G. Andreescu, R. Lipkovics, M. Mihăilescu, Gr. Pop, ICPRP-Ploiești), „Analiza și selectarea critică a datelor de echilibru lichid-vapori" (A. Maczyński, Institutul de chimie fizică al academiei de științe a R. P. Polone, Fr. Gothard, ICPRP-Ploiești), „Caracterizarea termodinamică a unor vapori organici asociați, din coeficienți viriali" (R. Vîlcu, Al. Bîrhală, Institutul de chimie, București) și „Călduri de vaporizare a unor compuși organici conținînd carbon, hidrogen și oxigen" (R. Vîlcu, St. Perișanu, Institutul de chimie, București).

Expunerea lucrărilor a fost urmată de discuții, în cursul cărora participanții, pe baza rezultatelor experienței proprii, au elucidat unele probleme supuse dezbaterilor. Discuțiile s-au purtat mai ales în jurul problemelor privind determinarea coeficienților viriali, a căldurilor de amestecare și de vaporizare care au constituit obiectul lucrărilor prezentate de Institutul de chimie din București, selectarea critică prin analiză termodinamică a datelor de echilibru lichid-vapori și calculul echilibrelor de faze din proprietăți moleculare, analizate în lucrările expuse de dr. ing. Fr. Gothard, și a tehnicilor de corelare, respectiv de calcul, care au făcut obiectul lucrărilor expuse de ing. D. Breban, ing. G. Sorescu și ing. M. Mihăilescu. Ing. E. Andreescu a pus problema corelației dintre calitatea datelor experimentale și a mijloacelor de prelucrare a datelor subliniind primordialitatea calității datelor experimentale față de preocupările de perfecționare a tehnicii de corelare.

Pe baza lucrărilor prezentate și a discuțiilor purtate tov. prof. dr. doc. Rodica Vîlcu a tras concluzii, arătînd că posibilitățile de calcul al echilibrelor de faze din proprietăți moleculare nu prezintă încă suficientă siguranță în vederea aplicării curente pentru fundamentarea proceselor de separare, iar în ceea ce privește corelația dintre baza experimentală și tehnica de calcul, nici una dintre aceste două laturi ale problemei nu este mai puțin importantă, ci se condiționează reciproc. Obținerea datelor pentru fundamentarea proceselor de separare este un domeniu de cercetare în care nu pot fi precizate metodologii complete și rigide, se pot adopta, însă principii generale, ca acele expuse în lucrările prezentate de ICPRP, a căror respectare poate asigura tratarea științifică și completă a unor asemenea probleme.

LEONARD BADEA

Modelarea bilanțurilor de materiale ale schemelor tehnologice chimice formate din stadii de transformare și stadii de separare

D.C. 66.02.001.57

The systems of equations, established in a previous work, for the material balance of a transformation stage and of a separation and/or mixing stage of a chemical flowsheet, are presented in the form of a cumulative model.
The resulted model is applied, in order to exemplify, to a chemical flowsheet composed of one transformation (chemical reaction) stage and three separation (rectification) stages.

Într-o lucrare anterioară* s-a propus o clasificare a stadiilor schemelor tehnologice chimice, din punctul de vedere al modelării bilanțului de materiale, în două tipuri și anume:

— stadii de transformare;

— stadii de separare și/sau amestecare (denumite „stadii de separare").

În stadiul de transformare se realizează o transformare (parțială sau totală) a componentului oarecare $i (i \in \{A, B, C, \ldots, W\} = \{1, 2, 3, \ldots, n\})$ în component oarecare $i' (i' \in \{A', B', C', \ldots, W'\} = \{n+1, n+2, n+3, \ldots, n'\})$ și o distribuție a componenților $i + i'$ în produsele rezultate din acesta.

În stadiul de separare se realizează o distribuție a componenților i în produsele rezultate din acesta.

În lucrarea menționată, a fost prezentat în detaliu modul de elaborare a ecuațiilor bilanțului de materiale pentru un stadiu de transformare oarecare al schemei generale formate din m stadii (m fiind un număr oarecare).

Ecuațiile bilanțului de materiale pentru un stadiu de separare au fost stabilite pe baza modelului stadiului de transformare, considerînd că stadiul de separare este un caz particular al stadiului de transformare, cînd în acesta nu are loc nici o transformare de component și randamentul de recuperare a materiei prime în produsul finit este 100%.

Prezentînd cele două sisteme de ecuații, corespunzătoare celor două tipuri de stadii, sub forma unui model cumulat, rezultă următorul sistem de ecuații ale bilanțului de materiale pentru un stadiu oarecare j al schemei formate din m stadii, stadiul j putînd fi un stadiu de transformare sau de separare (fig. 1):

$$\Sigma g_{i(j)} = g_{1(j)} + g_{2(j)} + \ldots + g_{n(j)} \qquad (1)\text{T,S}$$

$$g_{i(j)} = f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)} + g_{i(jj)} \qquad (s)\text{T,S}$$

$$g_{i(jj)} = b_{i(jj)}\, c_{i(jj)}\, \Sigma g_{i(j)} - (1 - a_{i(j)})\,(f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)}) \qquad (t.1)\text{T}$$

$$= b_{i(jj)}\, c^{+}_{i(jj)}\, g_{i(j)} \qquad (t.2.1)\text{S}$$

$$= c'_{i(jj)}\, \Sigma g_{i(jj)} \qquad (t.2.2)\text{S}$$

$$= g_{i(j)} - \Sigma b_{i(jj')}\, g_{i(jj')} - \Sigma (1 - b_{i(jj')})\, g_{i(jj')} - g_{i(j_0)} - p_{i(j)} \qquad (t.2.3)\text{S}$$

$$g_{i(j_0)} = (1 - b_{i(jj)})\, c_{i(jj)}\, \Sigma g_{i(j)} \qquad (u.1)\text{T}$$

$$= (1 - b_{i(jj)})\, c^{+}_{i(jj)}\, g_{i(j)} \qquad (u.2.1)\text{S}$$

$$= c'_{i(jj)}\, \Sigma g_{i(j_0)} \qquad (u.2.2)\text{S}$$

$$= g_{i(j_0)} - \Sigma b_{i(jj')}\, g_{i(jj')} - \Sigma (1 - b_{i(jj')})\, g_{i(jj')} - g_{i(jj)} - p_{i(j)} \qquad (u.2.3)\text{S}$$

$$g_{i(jj')} = b_{i(jj')}\, g_{i(jj')} + (1 - b_{i(jj')})\, g_{i(jj')} = c_{i(jj')}\, \Sigma g_{i(j)} \qquad (v.1)\text{T}$$

$$= b_{i(jj')}\, g_{i(jj')} + (1 - b_{i(jj')})\, g_{i(jj')} = c^{+}_{i(jj')}\, g_{i(j)} \qquad (v.2.1)\text{S}$$

$$= c'_{i(jj')}\, \Sigma g_{i(jj')} \qquad (v.2.2)\text{S}$$

$$= g_{i(j)} - \Sigma b_{i(jj'')}\, g_{i(jj'')} - \Sigma (1 - b_{i(jj'')})\, g_{i(jj'')} - g_{i(jj)} - g_{i(j_0)} - p_{i(j)} \qquad (v.2.3)\text{S}$$

$$\Sigma p_{i,i'(j)} = \Sigma (1 - a_{i(j)})\,(f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)}) + \Sigma c_{i'(j)}\, \Sigma g_{i(j)} \qquad (z.1.1)\text{T}$$

$$= \Sigma g_{i(j)} - \Sigma g_{i(jj)} - \Sigma g_{i(j_0)} - \Sigma b_{i(jj')}\, g_{i(jj')} - \Sigma (1 - b_{i(jj')})\, g_{i(jj')} \qquad (z.1.2)\text{T}$$

$$= \Sigma p_{i(j)} = p_{1(j)} + p_{2(j)} + \ldots + p_{n(j)} \qquad (z.2)\text{S}$$

$$p_{i(j)} = c^{+}_{i(j)}\, g_{i(j)} \qquad (z.2.1)\text{S}$$

$$= c'_{i(j)}\, \Sigma p_{i(j)} \qquad (z.2.2)\text{S}$$

$$= g_{i(j)} - \Sigma b_{i(jj')}\, g_{i(jj)} - \Sigma (1 - b_{i(jj')})\, g_{i(jj')} - g_{i(jj)} - g_{i(j_0)} \qquad (z.2.3)\text{S}$$

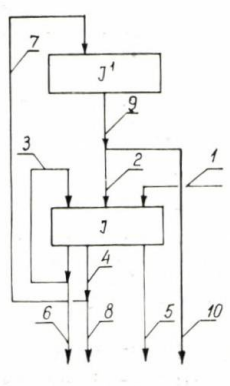


Fig. 1. j, j' — stadiu oarecare; *1* — $f_{i(0j)}$; *2* — $b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)}$; *3* — $g_{i(jj)}$; *4* — $g_{i(jj')}$; *5* — $\Sigma\, p_{i,i'(j)}$; *6* — $g_{i(j_0)}$; *7* — $b_{i(jj')}\, g_{i(jj')}$; *8* — $(1 - b_{i(jj')})\, g_{i(jj')}$; *9* — $g_{i(j'j)}$; *10* — $(1 - b_{i(j'j)})\, g_{i(j'j)}$

* B a d e a, L., Modelarea bilanțurilor de materiale ale schemelor tehnologice, lucrare prezentată la cea de-a 4-a Conferință republicană de chimie fizică, generală și aplicată, București, 2—5 sept. 1974.

$$h_{i(j)}\,\Sigma g_{i(j)} = g_{i(j)} \qquad \text{(w.1)T}$$

$$h^{+}_{i(j)}\,g_{i(j)} = f_{i(0j)} \qquad \text{(w.2)S}$$

$$\Sigma g_{i(jj)} = \Sigma b_{i(jj)}\,c^{+}_{i(jj)}\,g_{i(j)} \qquad \text{(w + t.2)S}$$

$$\Sigma g_{i(j_0)} = \Sigma\,(1 - b_{i(jj)})\,c^{+}_{i(jj)}\,g_{i(j)} \qquad \text{(w + u.2)S}$$

$$\Sigma g_{i(jj')} = \Sigma c^{+}_{i(jj')}\,g_{i(j)} \qquad \text{(w + v.2)S}$$

$$\Sigma p_{i(j)} = \Sigma c^{+}_{i(j)}\,g_{i(j)} \qquad \text{(w + z.2)S}$$

unde:

$\Sigma g_{i(j)}$ este debitul total de componenţi i care alimentează stadiul j;

$g_{i(j)}$ — debitul de component i care alimentează stadiul j;

$f_{i(0j)}$ — debitul de component i care constituie materia primă proaspătă care alimentează stadiul j;

$g_{i(j'j)}$ — suma debitelor de component i rezultat din stadiul j' care alimentează stadiul j şi care este folosit la un proces secundar;

$g_{i(jj)}$ — debitul de component i care rezultă din stadiul j şi este recirculat;

$g_{i(j_0)}$ — debitul de component i care rezultă din stadiul j şi este posibil a fi recirculat, dar se foloseşte la un proces secundar sau constituie pierderi;

$g_{i(jj')}$ — suma debitelor de component i rezultat din stadiul j care alimentează stadiul j' şi care este folosit la un proces secundar;

$\Sigma p_{i,i'(j)}$ — suma debitelor de component i şi de component i' care rezultă din stadiul j şi constituie produsul finit;

$p_{i(j)}$ — debitul de component i care rezultă din stadiul j şi constituie produsul finit;

$b_{i(j'j)}$ — raţia de distribuţie a componentului i rezultat din stadiul j', la stadiul j;

$b_{i(jj')}$ — raţia de distribuţie a componentului i rezultat din stadiul j, la stadiul j';

$b_{i(jj)}$ — randamentul de recirculare a componentului i rezultat din stadiul j;

$a_{i(j)}$ — randamentul de recuperare a componentului i, care alimentează stadiul j, în produsul finit;

$c_{i(jj)}$ — raţia de transformare a componenţilor i, care alimentează stadiul j, în component i maxim posibil a fi recirculat;

$c_{i(jj')}$ — raţia de transformare a componenţilor i, care alimentează stadiul j, în component i, care alimentează stadiul j';

$c_{i'(j)}$ — raţia de transformare a componenţilor i, care alimentează stadiul j, în component i';

$c^{+}_{i(jj)}$ — raţia de separare a componentului i, care alimentează stadiul j, în component i maxim posibil a fi recirculat;

$c^{+}_{i(jj')}$ — raţia de separare a componentului i, care alimentează stadiul j, în component i, care alimentează stadiul j';

$c^{+}_{i(j)}$ — raţia de separare a componentului i, care alimentează stadiul j, în component i, care rezultă din stadiul j şi constituie produs finit;

$h_{i(j)}$ — raportul dintre cantitatea de component i şi suma cantităţilor de componenţi i care alimentează stadiul j;

$h^{+}_{i(j)}$ — raportul dintre cantitatea de component i care constituie materie primă proaspătă şi suma cantităţilor de component i care alimentează stadiul j;

$c'_{i(jj)}$, $c'_{i(jj')}$, $c'_{i(jj'')}$, $c'_{i(j)}$ — concentraţiile componentului i în amestecurile respective $\Sigma g_{i(jj)}$, $\Sigma g_{i(jj')}$, $\Sigma g_{i(jj'')}$, $\Sigma p_{i(j)}$;

$b_{i(jj'')}$ — raţia de distribuţie a componentului i rezultat din stadiul j, la stadiul j'';

$g_{i(jj'')}$ — suma debitelor de component i rezultat din stadiul j, care alimentează stadiul j'' şi care este folosit la un proces secundar;

j'' — stadiu oarecare.

Ecuaţiile notate cu T se referă la stadiul de transformare, iar cele notate cu S, la stadiul de separare.

Atunci cînd pentru o variabilă, la acelaşi tip de stadiu, sînt mai multe ecuaţii, alegerea uneia dintre acestea depinde de constantele disponibile şi de scopul urmărit.

Modelul matematic constituit din sistemul de ecuaţii (1) — (w + z.2) poate fi folosit pentru modelarea bilanţului de materiale al unei scheme tehnologice formate dintr-un număr oarecare de stadii evidenţiate sub formă de stadii de transformare şi stadii de separare.

Exemplu:

Se consideră schema tehnologică (fig. 2) formată din patru stadii. Stadiul *1* este un stadiu de transformare (reacţie chimică), iar stadiile *2*, *3* şi *4* sînt stadii de separare (rectificare).

Stadiul *1* este alimentat cu trei materii prime proaspete constituite, respectiv, din componenţi E, H şi I, cu un produs intermediar constituit din componenţi E şi I, rezultat de la stadiul *2*, şi cu un produs recirculat constituit din componenţi E, I, J, K şi L.

Din stadiu rezultă, în afară de produsele recirculate, un produs intermediar, constituit din componenţi E, I, J, K şi L, care alimentează stadiul *2*.

Stadiul *2* este alimentat cu produsul intermediar rezultat de la stadiul *1*, cu un produs intermediar

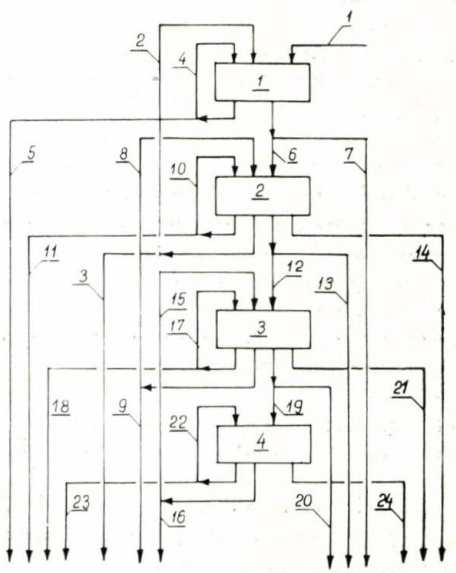


Fig. 2. *1* — stadiu de transformare; *2*, *3*, *4* — stadiu de separare; $1 - f_{i(01)}$; $i(01) = E, H, I$; $2 - b_{i(21)}\,g_{i(21)}$; $i(21) = E, I$; $3 - (1 - b_{i(21)})\,g_{i(21)}$; $4 - g_{i(11)}$; $i(11) = E, I, J, K, L$; $5 - g_{i(10)}$; $6 - b_{i(12)}\,g_{i(12)}$; $i(12) = E, I, J, K, L$; $7 - (1 - b_{i(12)})\,g_{i(12)}$; $8 - b_{i(32)}\,g_{i(32)}$; $i(32) = I, J$; $9 - (1 - b_{i(32)})\,g_{i(32)}$; $10 - g_{i(22)}$; $i(22) = E, I, J, K, L$; $11 - g_{i(20)}$; $12 - b_{i(23)}\,g_{i(23)}$; $i(23) = E, I, J, K, L$; $13 - (1 - b_{i(23)})\,g_{i(23)}$; $14 - p_{i(2)}$; $i(2) = E, I, J$; $15 - b_{i(43)}\,g_{i(43)}$; $i(43) = J, K, L$; $16 - (1 - b_{i(43)})\,g_{i(43)}$; $17 - g_{i(33)}$; $i(33) = I, J, K, L$; $18 - g_{i(30)}$; $19 - b_{i(34)}\,g_{i(34)}$; $i(34) = J, K, L$; $20 - (1 - b_{i(34)})\,g_{i(34)}$; $21 - p_{i(3)}$; $i(3) = I, J, K$; $22 - g_{i(44)}$; $i(44) = J, K, L$; $23 - g_{i(40)}$; $24 - p_{i(4)}$; $i(4) = J, K, L$.

constituit din componenți I și J, rezultat de la stadiul *3*, și cu un produs recirculat, constituit din componenți E, I, J, K și L.

Din stadiu rezultă, în afară de produsele recirculate și de produsul intermediar care alimentează stadiul *1*, un produs intermediar constituit din componenți E, I, J, K și L, care alimentează stadiul *3*, și un produs finit, constituit din component I în amestec cu cantități mici de componenți E și J.

Stadiul *3* este alimentat cu produsul intermediar rezultat de la stadiul *2*, cu un produs intermediar, constituit din componenți J, K și L, rezultat de la stadiul *4*, și cu un produs recirculat, constituit din componenți I, J, K și L.

Din stadiu rezultă, în afară de produsele recirculate și de produsul intermediar care alimentează stadiul *2*, un produs intermediar, constituit din componenți J, K și L, care alimentează stadiul *4*, și un produs finit, constituit din component J în amestec cu cantități mici de componenți I și K.

Stadiul *4* este alimentat cu produsul intermediar rezultat de la stadiul *3* și cu un produs recirculat, constituit din componenți J, K și L.

Din stadiu rezultă, în afară de produsele recirculate și de produsul intermediar care alimentează stadiul *3*, un produs finit, constituit din componenți K și L în amestec cu o cantitate mică de component J.

Se cere să se calculeze bilanțul de materiale al schemei.

Datele inițiale

$c_{E(11)} = 0{,}79110265$, $c_{I(11)} = 0{,}07889992$, $c_{J(11)} = 0{,}00999485$, $c_{K(11)} = 0{,}00500100$, $c_{L(11)} = 0{,}00500100$;

$c_{E(12)} = 0{,}00550182$, $c_{I(12)} = 0{,}08800046$, $c_{J(12)} = 0{,}01099648$, $c_{K(12)} = 0{,}00110180$, $c_{L(12)} = 0{,}00440002$;

$h_{E(1)} = 0{,}82299030$, $h_{I(1)} = 0{,}07912887$, $h_{H(1)} = 0{,}07788398$;

$c^{+}_{E(22)} = 0{,}76191950$, $c^{+}_{E(21)} = 0{,}23405573$, $c^{+}_{E(2)} = 0{,}00402477$;

$c^{+}_{I(22)} = 0{,}91403068$, $c^{+}_{I(21)} = 0{,}00019511$, $c^{+}_{I(2)} = 0{,}07478111$;

$c^{+}_{J(22)} = 0{,}97760328$, $c^{+}_{J(2)} = 0{,}00063180$;

$c^{+}_{K(22)} = 0{,}99034059$;

$c^{+}_{L(22)} = 0{,}98604904$;

$c^{+}_{I(33)} = 0{,}72960408$, $c^{+}_{I(32)} = 0{,}26994601$, $c^{+}_{I(3)} = 0{,}00044991$;

$c^{+}_{J(33)} = 0{,}94755613$, $c^{+}_{J(32)} = 0{,}00502336$, $c^{+}_{J(34)} = 0{,}01012207$, $c^{+}_{J(3)} = 0{,}03729844$;

$c^{+}_{K(33)} = 0{,}97348845$, $c^{+}_{K(34)} = 0{,}02584037$, $c^{+}_{K(3)} = 0{,}00067118$;

$c^{+}_{L(33)} = 0{,}97843624$, $c^{+}_{L(34)} = 0{,}02156376$;

$c^{+}_{J(44)} = 0{,}61764706$, $c^{+}_{J(43)} = 0{,}37950664$, $c^{+}_{J(4)} = 0{,}00284630$;

$c^{+}_{K(44)} = 0{,}79566563$, $c^{+}_{K(43)} = 0{,}14153030$, $c^{+}_{K(4)} = 0{,}06280407$;

$c^{+}_{L(44)} = 0{,}84772130$, $c^{+}_{L(43)} = 0{,}01752848$, $c^{+}_{L(4)} = 0{,}13475022$;

$c'_{E(22)} = 0{,}00856152$, $c'_{I(22)} = 0{,}52152556$, $c'_{J(22)} = 0{,}26376505$, $c'_{K(22)} = 0{,}05492800$, $c'_{L(22)} = 0{,}15121987$;

$c'_{E(21)} = 0{,}95939086$, $c'_{I(21)} = 0{,}04060914$;

$c'_{E(2)} = 0{,}00105460$, $c'_{I(2)} = 0{,}99497039$, $c'_{J(2)} = 0{,}00397501$;

$c'_{I(3)} = 0{,}00200000$, $c'_{J(3)} = 0{,}99000000$, $c'_{K(3)} = 0{,}00800000$;

$f_{H(01)} = 1088{,}6$; $f_{E(01)} = 21{,}8$;

$b_{i(11)}$, $b_{i(22)}$, $b_{i(33)}$, $b_{i(44)}$, $b_{i(12)}$, $b_{i(21)}$, $b_{I(23)}$, $b_{J(23)}$, $b_{K(23)}$, $b_{L(23)}$, $b_{i(32)}$, $b_{i(34)}$, $b_{i((43)} = 1$

$a_{i(1)} = 1$.

Observație: Se constată că pentru produsele $\Sigma g_{i(22)}$, $\Sigma b_{i(21)} g_{i(21)}$, $\Sigma p_{i(2)}$ și $\Sigma p_{i(3)}$ se impun, în afara restricțiilor de separare, restricții de concentrație, iar pentru produsul $\Sigma b_{i(23)} g_{i(23)}$ nu se impune nici o restricție.

Calculul bilanțului de materiale:

Aplicînd modelul constituit din ecuațiile (1)—($w + z.2$) pentru $j = 1$ (stadiu de transformare) și $j = 2$, 3, 4 (stadiu de separare) a rezultat următorul sistem de 96 de ecuații cu 96 de necunoscute:

$x_{16} = x_{17} + x_{18} + x_{19} + x_{20} + x_{21} + x_{22}$ E(1)

$x_{17} = x_{26} + x_{11} + x_{24}$ E(2)

$x_{18} = x_{28} + x_{12} + x_{25}$ E(3)

$x_{19} = x_{13}$ E(4)

$x_{20} = x_{14}$ E(5)

$x_{21} = x_{15}$ E(6)

$x_{22} = x_{23}$ E(7)

$x_{11} = 0{,}79110265 x_{16}$ E(8)

$x_{12} = 0{,}07889992 x_{16}$ E(9)

$x_{13} = 0{,}00999485 x_{16}$ E(10)

$x_{14} = 0{,}00500100 x_{16}$ E(11)

$x_{15} = 0{,}00500100 x_{16}$ E(12)

$x_1 + x_2 = 0{,}00550182 x_{16}$ E(13)

$x_3 + x_4 = 0{,}08800046 x_{16}$ E(14)

$x_5 + x_6 = 0{,}01099648 x_{16}$ E(15)

$x_7 + x_8 = 0{,}00110180 x_{16}$ E(16)

$x_9 + x_{10} = 0{,}00440002 x_{16}$ E(17)

$0{,}82299030 x_{16} = x_{17}$ E(18)

$0{,}07788398 x_{16} = x_{22}$ E(19)

$x_{23} = 1088{,}6$ E(20)

$x_2 = 0$ E(21)

$x_4 = 0$ E(22)

$x_6 = 0$ E(23)

$x_8 = 0$ E(24)

$x_{10} = 0$ E(25)

$x_{48} = x_{49} + x_{50} + x_{51} + x_{52} + x_{53}$ E(26)

$x_{49} = x_1 + x_{40}$ E(27)

$x_{50} = x_3 + x_{41} + x_{54}$ E(28)

$x_{51} = x_5 + x_{42} + x_{55}$ E(29)

$x_{52} = x_7 + x_{43}$ E(30)

$x_{53} = x_9 + x_{44}$ E(31)

$x_{40} = 0{,}00856152 x_{56}$ E(32)

$x_{41} = 0{,}52152556 x_{56}$ E(33)

$x_{42} = 0{,}26376505 x_{56}$ E(34)

$x_{43} = 0{,}05492800 x_{56}$ E(35)

$x_{44} = 0{,}15121987 x_{56}$ E(36)

$x_{26} + x_{27} = 0{,}95939086 x_{57}$ E(37)

$x_{28} + x_{29} = 0{,}04060914 x_{57}$ E(38)

$x_{30} + x_{31} = x_{49} - x_{40} - x_{26} - x_{27} - x_{45}$ E(39)

$x_{32} + x_{33} = x_{50} - x_{41} - x_{28} - x_{29} - x_{46}$ E(40)

$$x_{34} + x_{35} = x_{51} - x_{42} - x_{47} \quad E(41)$$

$$x_{36} + x_{37} = x_{52} - x_{43} \quad E(42)$$

$$x_{38} + x_{39} = x_{53} - x_{44} \quad E(43)$$

$$x_{45} = 0{,}00105460x_{58} \quad E(44)$$

$$x_{46} = 0{,}99497039x_{58} \quad E(45)$$

$$x_{47} = 0{,}00397501x_{58} \quad E(46)$$

$$x_{56} = 0{,}76191950x_{49} + 0{,}91403068x_{50} + 0{,}97760328x_{51} + 0{,}99034059x_{52} + 0{,}98604904x_{53} \quad E(47)$$

$$x_{57} = 0{,}23405573x_{49} + 0{,}00019511x_{50} \quad E(48)$$

$$x_{58} = 0{,}00402477x_{49} + 0{,}07478111x_{50} + 0{,}00063180x_{51} \quad E(49)$$

$$x_{27} = 0 \quad E(50)$$

$$x_{29} = 0 \quad E(51)$$

$$x_{30} = 0 \quad E(52)$$

$$x_{33} = 0 \quad E(53)$$

$$x_{35} = 0 \quad E(54)$$

$$x_{37} = 0 \quad E(55)$$

$$x_{39} = 0 \quad E(56)$$

$$x_{74} = x_{75} + x_{76} + x_{77} + x_{78} + x_{79} \quad E(57)$$

$$x_{75} = x_{30} \quad E(58)$$

$$x_{76} = x_{32} + x_{67} \quad E(59)$$

$$x_{77} = x_{34} + x_{68} + x_{81} \quad E(60)$$

$$x_{78} = x_{36} + x_{69} + x_{83} \quad E(61)$$

$$x_{79} = x_{38} + x_{70} + x_{85} \quad E(62)$$

$$x_{67} = 0{,}72960408x_{76} \quad E(63)$$

$$x_{68} = 0{,}94755613x_{77} \quad E(64)$$

$$x_{69} = 0{,}97348845x_{78} \quad E(65)$$

$$x_{70} = 0{,}97843624x_{79} \quad E(66)$$

$$x_{54} + x_{59} = 0{,}26994601x_{76} \quad E(67)$$

$$x_{55} + x_{60} = 0{,}00502336x_{77} \quad E(68)$$

$$x_{61} + x_{62} = 0{,}01012207x_{77} \quad E(69)$$

$$x_{63} + x_{64} = 0{,}02584037x_{78} \quad E(70)$$

$$x_{65} + x_{66} = 0{,}02156376x_{79} \quad E(71)$$

$$x_{71} = 0{,}00200000x_{80} \quad E(72)$$

$$x_{72} = 0{,}99000000x_{80} \quad E(73)$$

$$x_{73} = 0{,}00800000x_{80} \quad E(74)$$

$$x_{80} = 0{,}00044991x_{76} + 0{,}03729844x_{77} + 0{,}00067118x_{78} \quad E(75)$$

$$x_{59} = 0 \quad E(76)$$

$$x_{60} = 0 \quad E(77)$$

$$x_{62} = 0 \quad E(78)$$

$$x_{64} = 0 \quad E(79)$$

$$x_{66} = 0 \quad E(80)$$

$$x_{93} = x_{94} + x_{95} + x_{96} \quad E(81)$$

$$x_{94} = x_{61} + x_{87} \quad E(82)$$

$$x_{95} = x_{63} + x_{88} \quad E(83)$$

$$x_{96} = x_{65} + x_{89} \quad E(84)$$

$$x_{87} = 0{,}61764706x_{94} \quad E(85)$$

$$x_{88} = 0{,}79566563x_{95} \quad E(86)$$

$$x_{89} = 0{,}84772130x_{96} \quad E(87)$$

$$x_{81} + x_{82} = 0{,}37950664x_{94} \quad E(88)$$

$$x_{83} + x_{84} = 0{,}14153030x_{95} \quad E(89)$$

$$x_{85} + x_{86} = 0{,}01752848x_{96} \quad E(90)$$

$$x_{90} = x_{94} - x_{87} - x_{81} - x_{82} \quad E(91)$$

$$x_{91} = x_{95} - x_{88} - x_{83} - x_{84} \quad E(92)$$

$$x_{92} = x_{96} - x_{89} - x_{85} - x_{86} \quad E(93)$$

$$x_{82} = 0 \quad E(94)$$

$$x_{84} = 0 \quad E(95)$$

$$x_{86} = 0 \quad E(96)$$

Sistemul de ecuații E(1)—E(96) a fost rezolvat cu ajutorul unui calculator electronic, folosind un program pentru rezolvarea sistemelor de ecuații liniare cu utilizare de memorie externă. Programul, scris în ALGOL 1204, a fost elaborat de I. Belcea.

Notațiile necunoscutelor și valorile acestora sînt: $b_{E(12)}\, g_{E(12)} = x_1 = 76{,}9$; $(1 - b_{E(12)} g_{E(12)} = x_2 = 0$; $b_{I(12)}\, g_{I(12)} = x_3 = 1230{,}0$; $(1 - b_{I(12)})\, g_{I(12)} = x_4 = 0$; $b_{J(12)}\, g_{J(12)} = x_5 = 153{,}7$; $(1 - b_{J(12)})\, g_{J(12)} = x_6 = 0$; $b_{K(12)}\, g_{K(12)} = x_7 = 15{,}4$; $(1 - b_{K(12)})\, g_{K(12)} = x_8 = 0$; $b_{L(12)}\, g_{L(12)} = x_9 = 61{,}5$; $(1 - b_{L(12)})\, g_{L(12)} = x_{10} = 0$; $g_{E(11)} = x_{11} = 11057{,}4$; $g_{I(11)} = x_{12} = 1102{,}8$; $g_{J(11)} = x_{13} = 139{,}7$; $g_{K(11)} = x_{14} = 69{,}9$; $g_{L(11)} = x_{15} = 69{,}9$; $\Sigma g_{i(1)} = x_{16} = 13977{,}2$; $g_{E(1)} = x_{17} = 11503{,}1$; $g_{I(1)} = x_{18} = 1106{,}0$; $g_{J(1)} = x_{19} = 139{,}7$; $g_{K(1)} = x_{20} = 69{,}9$; $g_{L(1)} = x_{21} = 69{,}9$; $g_{H(1)} = x_{22} = 1088{,}6$; $f_{H(01)} = x_{23} = 1088{,}6$; $f_{E(01)} = x_{24} = 370{,}1$; $f_{I(01)} = x_{25} = 0$; $b_{E(21)}\, g_{E(21)} = x_{26} = 75{,}6$; $(1 - b_{E(21)})\, g_{E(21)} = x_{27} = 0$; $b_{I(21)}\, g_{I(21)} = x_{28} = 3{,}2$; $(1 - b_{I(21)})\, g_{I(21)} = x_{29} = 0$; $b_{E(23)}\, g_{E(23)} = x_{30} = 0$; $(1 - b_{E(23)})\, g_{E(23)} = x_{31} = 0$; $b_{I(23)}\, g_{I(23)} = x_{32} = 180{,}3$; $(1 - b_{I(23)})\, g_{I(23)} = x_{33} = 0$; $b_{J(23)}\, g_{J(23)} = x_{34} = 168{,}8$; $(1 - b_{J(23)})\, g_{J(23)} = x_{35} = 0$; $b_{K(23)}\, g_{K(23} = x_{36} = 15{,}4$; $(1 - b_{K(23)})\, g_{K(23)} = x_{37} = 0$; $b_{L(23)}\, g_{L(23)} = x_{38} = 61{,}5$; $(1 - b_{L(23)}) g_{L(23)} = x_{39} = 0$; $g_{E(22)} = x_{40} = 246{,}1$; $g_{I(22)} = x_{41} = 14991{,}2$; $g_{J(22)} = x_{42} = 7581{,}9$; $g_{K(22)} = x_{43} = 1578{,}9$; $g_{L(22)} = x_{44} = 4346{,}8$; $p_{E(2)} = x_{45} = 1{,}3$; $p_{I(2)} = x_{46} = 1226{,}5$; $p_{J(2)} = x_{47} = 4{,}9$; $\Sigma g_{i(2)} = x_{48} = 30482{,}4$; $g_{E(2)} = x_{49} = 323{,}0$; $g_{I(2)} = x_{50} = 16401{,}2$; $g_{J(2)} = x_{51} = 7755{,}6$; $g_{K(2)} = x_{52} = 1594{,}3$; $g_{L(2)} = x_{53} = 4408{,}3$; $b_{I(32)} g_{I(32)} = x_{54} = 180{,}0$; $b_{J(32)}\, g_{J(32)} = x_{55} = 20{,}0$; $\Sigma g_{i(22)} = x_{56} = 28744{,}9$; $\Sigma g_{i(21)} = x_{57} = 78{,}8$; $\Sigma p_{i(2)} = x_{58} = 1232{,}7$; $(1 - b_{I(32)})\, g_{I(32)} = x_{59} = 0$; $(1 - b_{J(32)})\, g_{J(32)} = x_{60} = 0$; $b_{J(34)}\, g_{J(34)} = x_{61} = 43{,}0$; $(1 - b_{J(34)})\, g_{J(34)} = x_{62} = 0$; $b_{K(34)}\, g_{K(34)} = x_{63} = 46{,}2$; $(1 - b_{K(34)})\, g_{K(34)} = x_{64} = 0$; $b_{L(34)}\, g_{L(34)} = x_{65} = 69{,}5$; $(1 - b_{L(34)})\, g_{L(34)} = x_{66} = 0$; $g_{I(33)} = x_{67} = 486{,}5$; $g_{J(33)} = x_{68} = 3772{,}6$; $g_{K(33)} = x_{69} = 1740{,}5$; $g_{L(33)} = x_{70} = 3153{,}5$; $p_{I(3)} = x_{71} = 0{,}3$; $p_{J(3)} = x_{72} = 148{,}5$; $p_{K(3)} = x_{73} = 1{,}2$; $\Sigma g_{i(3)} = x_{74} = 9659{,}1$; $g_{E(3)} = x_{75} = 0$; $g_{I(3)} = x_{76} = 666{,}8$; $g_{J(3)} = x_{77} = 3981{,}4$; $g_{K(3)} = x_{78} = 1787{,}9$; $g_{L(3)} = x_{79} = 3223{,}0$; $\Sigma p_{i(3)} = x_{80} = 150{,}0$; $b_{J(43)}\, g_{J(43)} = x_{81} = 40{,}0$; $(1 - b_{J(43)})\, g_{J(43)} = x_{82} = 0$; $b_{K(43)}\, g_{K(43)} = x_{83} = 32{,}0$; $(1 - b_{K(43)})\, g_{K(43)} = x_{84} = 0$; $b_{L(43)}\, g_{L(43)} = x_{85} = 8{,}0$; $(1 - b_{L(43)})\, g_{L(43)} = x_{86} = 0$; $g_{J(44)} = x_{87} = 65{,}1$; $g_{K(44)} = x_{88} = 179{,}9$; $g_{L(44)} = x_{89} = 386{,}9$; $p_{J(4)} = x_{90} = 0{,}3$; $p_{K(4)} = x_{91} = 14{,}2$; $p_{L(4)} = x_{92} = 61{,}5$; $\Sigma g_{i(4)} = x_{93} = 787{,}9$; $g_{J(4)} = x_{94} = 105{,}4$; $g_{K(4)} = x_{95} = 226{,}1$; $g_{L(4)} = x_{96} = 456{,}4$.

* * *

AUGUSTIN POP
POMPILIA DUMITRESCU
DOINA PAVEL

Relații între studiul cineticii unor reacții eterogene în reactor dinamic integral și în reactor cu impulsuri*

D.C. 66.023:541.124

The paper studies the cyclohexane dehidrogenation reactions on a catalyst with 0,35% Pt/Al_2O_3 and the toluene dealkylation reaction on catalysts with 1% Pt/Al_2O_3 and 1% Pt/Y decationised zeolite, using an alternating pulsed or flow continuous reactor, in stationary state.

At identical parameters, both kinetic data and activation energies have been according.

By monitoring the conversion variation relative to the pulse magnitude (of the partial pressure) of reactant under isothermal conditions, the pulsed reactor enables to establish the kinetik order of the reaction, under any conditions of reaction parameters.

Reactorul microcatalitic operat după tehnica cromatografiei de gaz-solid în regim cu impulsuri se utilizează pentru studiul reacțiilor catalitice încă din anul 1955 [1,2].

Metoda de cercetare în reactorul cu impulsuri s-a dezvoltat în direcția studiului activității catalizatorilor, în mod deosebit, dînd posibilitatea determinării în mod operativ a parametrilor cinetici ai reacțiilor respective.

Cu toate avantajele deosebite prezentate de metodă (rapiditate, cantități mici de substanțe și catalizatori, ușurință de operare etc.), dezvoltarea acestei metode a fost frînată de unele dificultăți aparente, atunci cînd obiectul studiului îl constituiau reacțiile care se desfășoară după cinetici de ordin diferit de 1. În aceste cazuri, studiul pare complicat, deoarece trebuie să se țină seamă de forma impulsului, de difuziunea reactanților și produșilor de reacție și de faptul că procesul se desfășoară în „stare nestaționară". În acest sens, o serie de cercetători au pus bazele teoretice ale desfășurării procesului [3—7]. Pe baza acestora, se scot în evidență [8] caracteristicile și avantajele metodei reactorului cu impulsuri în studiul cineticii reacțiilor catalizate eterogen, astfel:

— obținerea rapidă a datelor cinetice;
— sensibilitate mare;
— utilizarea de cantități mici de reactant și de catalizator;
— posibilitatea studierii parțiale a mecanismului de reacție;
— utilitatea la controlul producției de catalizatori;
— posibilitatea studierii promotării, inhibării și otrăvirii catalizatorului.

Sintetizînd relațiile de corelare a conversiilor obținute în reactorul cu impulsuri, cu timpul de contactare și forma impulsului, se pot obține relații pentru calculul conversiei. Cazul cel mai des întîlnit este acela al unui impuls de formă gaussiană. Acesta se deformează la trecerea prin stratul „omogen" de catalizator și conversia se poate calcula după o ecuație de forma:

$$\alpha = mk\tau P_0^{n-1} \qquad (1)$$

în care:

α reprezintă conversia sau gradul de transformare al reactantului, mol/mol;
P_0 — presiunea maximă în impulsul de intrare;
m — factorul de deformare a impulsului, la trecerea prin stratul catalitic. Este funcție de raportul P_0/P_e al presiunilor maxime în impulsul de intrare și ieșire din stratul catalitic. De asemenea este funcție de n — ordinul de reacție. Poate fi determinat experimental sau prin calcul [9], întrucît P_0/P_e și n se pot determina ușor;
k — constantă care este proporțională cu constanta aparentă de viteză;
τ — timpul de contact.

Dacă fundamentarea teoretică a procesului care se petrece în reactorul cu impulsuri este suficient de întemeiată, deși încă incompletă, rezultatele experimentale prezentate în diferite lucrări nu se pot pune întotdeauna de acord cu ecuațiile teoretice corespunzătoare. Mai ales, nu s-au lămurit complet diferențele dintre datele cinetice și, în special, dintre conversiile obținute în reactorul cu impulsuri și cele obținute în reactorul continuu operat în „stare staționară".

În mod categoric, în literatură se consemnează că se obțin conversii mult mai mari în reactorul cu impulsuri, față de reactorul continuu, operat în condiții similare.

În ceea ce privește energiile de activare aparente obținute prin cele două metode, în unele cazuri sînt concordante [6], în altele sînt în discordanță totală [10,11], avînd valori mai mici în cazul reactorului cu impulsuri, decît al reactorului dinamic.

Diferențele constatate se atribuie teoretic mai multor cauze, și anume:

* Lucrare prezentată la „A 4-a conferință republicană de chimie fizică generală și aplicată", 2—5 septembrie, 1974, București

— dependența conversiei de forma impulsului;
— mărimea impulsului;
— modificarea concentrației în impuls sub acțiunea difuziunii, adsorbției etc.

Deși s-au folosit straturi catalitice subțiri, cu granule fine, pentru a se evita efectul difuziunii, precum și o modificare importantă a formei impulsului, totuși nu s-au înlăturat diferențele sesizate.

Autorii acestei lucrări consideră că diferențele constatate, pe lîngă cauzele teoretice arătate, au la bază, în primul rînd, neconcordanța dintre parametrii de reacție în cele două metode și faptul că ordinul de reacție se poate modifica odată cu modificarea presiunii parțiale a reactantului, așa cum se deduce dacă se ia în considerație mecanismul Langmuir-Hinshelwood, exprimat de relația:

$$v_R = -\frac{dp_A}{d\tau} = k\,\frac{\lambda_A P_A \lambda_B P_B}{1 + \sum_i \lambda_i P_i} \qquad (2)$$

sau mecanismul Rideal, exprimat prin ecuația cinetică:

$$v_R = -\frac{dp_A}{d\tau} = k\,\frac{\lambda_A P_A P_B}{1 + \Sigma \lambda_i P_i} \qquad (3)$$

n care:

P_A, P_B sînt presiunile parțiale ale substanțelor reactante;

λ_i — coeficienții de adsorbție ai reactanților, produșilor de reacție și gazelor inerte din sistem;

k — constanta aparentă de viteză.

Ca urmare, scopul acestei lucrări a fost să verifice părerile expuse și stabilirea unor condiții necesare pentru punerea de acord a datelor cinetice obținute prin cele două metode de investigație.

În acest scop s-au studiat două reacții:

1. Dehidrogenarea ciclohexanului cu un catalizator standard de Pt/Al_2O_3.

2. Hidrodezalchilarea toluenului cu un catalizator de platină pe suport de zeolit *Y*, parțial decationizat, precum și pe suport de γ-Al_2O_3.

Partea experimentală

Experimentările au constat în:

a. Măsurarea conversiilor în același reactor operat alternativ în regim continuu și staționar și în regim cu impulsuri. Operarea s-a făcut în aceleași condiții privind temperatura și presiunea totală, fiind diferit numai presiunile parțiale ale reactantului (ciclohexan, toluen) pentru cele două metode (cu impulsuri și continuu).

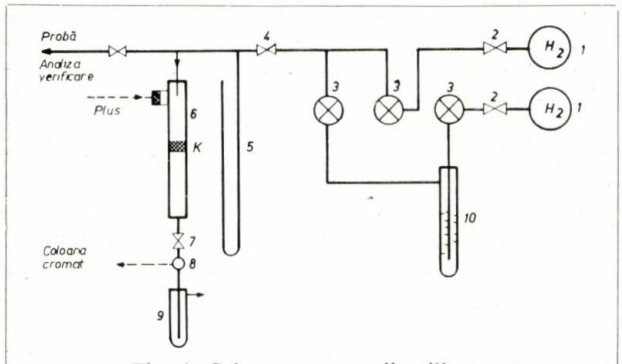


Fig. 1. Schema aparaturii utilizate:
1 — butelii de hidrogen; *2* — reductoare pentru reglarea presiunilor identice de alimentare cu hidrogen; *3* — ventile cu ac pentru reglarea presiunilor parțiale (pentru dozarea reactantului); *4* — ventil pentru reglarea presiunii totale; *5* — manometru (Pt); *6* — reactor; *7* — ventil reglare debit; *8* — piesa de legătură; *9* — trapă colectoare racită; *10* — barbotor termostat; *K* — catalizator.

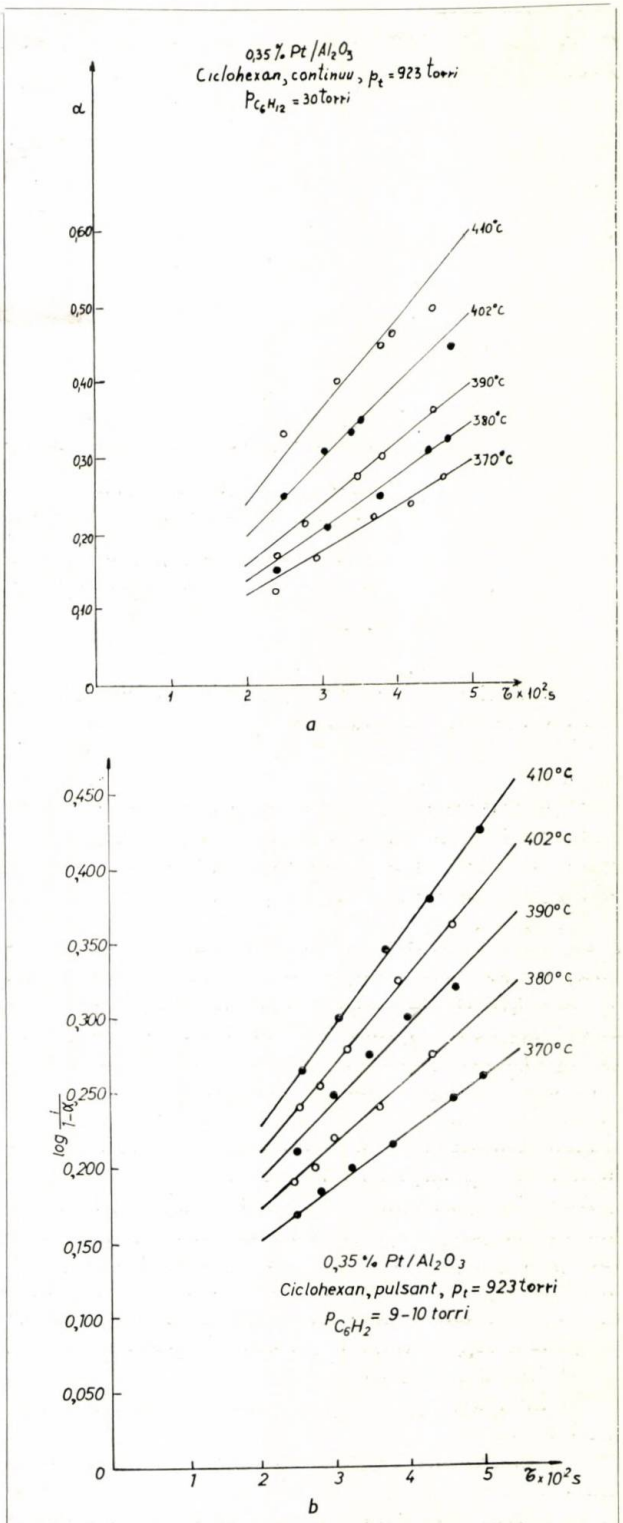


Fig. 2. Izotermele cinetice ale dehidrogenării ciclohexanului:
a) în regim continuu; *b)* în regim cu impulsuri;
α — conversie, mol/mol;
τ — timp de contact, s

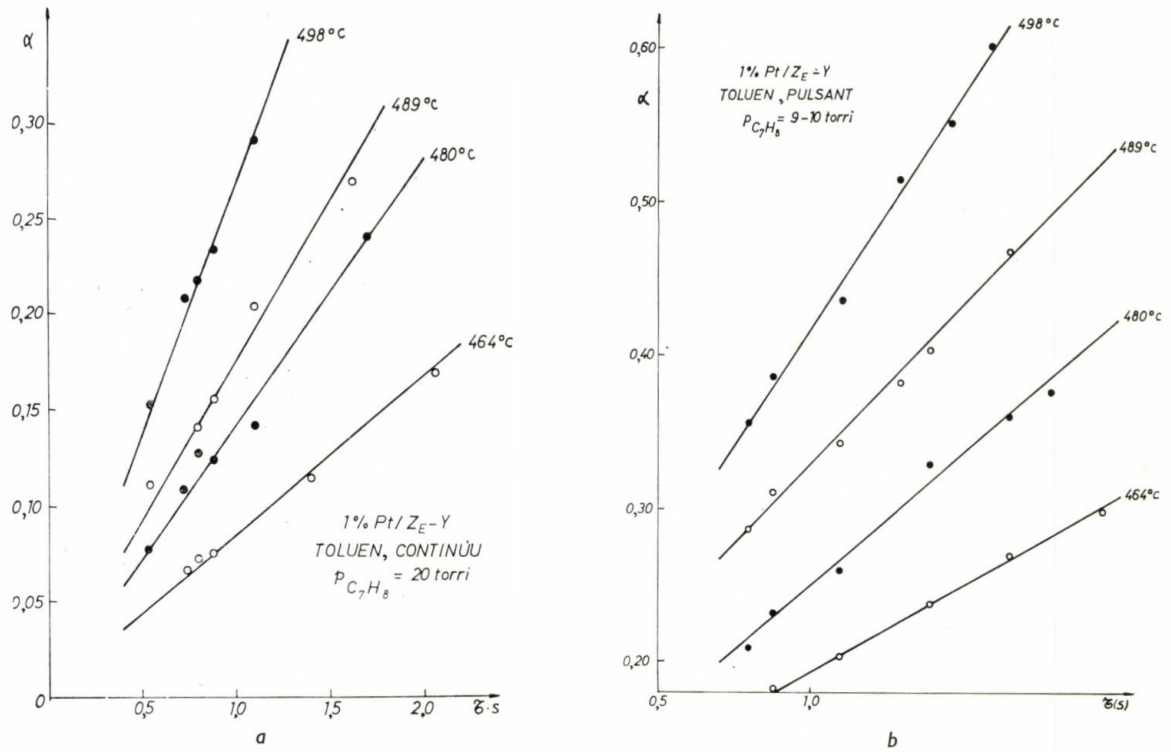


Fig. 3. Izotermele cinetice ale hidrodezalchilării toluenului pe catalizator Pt/zeolit Y decationizat: *a)* în regim continuu; *b)* în regim cu impulsuri.

În cazul ambelor metode s-au adus apoi și presiunile parțiale ale reactanților la valori foarte apropiate.

Presiunea H_2, folosit drept reactant și gaz purtător în ambele metode, s-a menținut astfel încît presiunea totală în stratul de catalizator a fost 923 torri.

b. O a doua serie de determinări s-a făcut pentru măsurarea conversiilor în regim cu impulsuri, la o singură temperatură din cele utilizate în seria precedentă, dar cu impulsuri variabile.

Aparatura utilizată este redată în figura 1. Este o modificare a celei utilizate de K o k e s și colaboratorii [1], pentru ca în timpul operării să se poată menține riguros constantă presiunea totală, pentru orice debit. De asemenea, se poate doza presiunea parțială a reactantului în reactorul operat continuu.

S-a utilizat același reactor în ambele metode, astfel încît s-a putut lucra cu același catalizator, în mod succesiv, în regim cu impulsuri sau în regim continuu. Măsurarea conversiilor s-a făcut folosind tehnica cromatografică gaz-lichid. În cazul reactorului operat continuu, produsul de reacție s-a colectat prin condensare, în trape răcite cu amestec răcitor (sare cu gheață, zăpadă carbonică sau azot lichid), iar condensatele s-au analizat prin tehnica cromatografică obișnuită (gaz-lichid C.G.L.). În cazul reactorului cu impulsuri, impulsul s-a trecut direct în coloana analitică.

Condiții analitice

Coloana analitică utilizată a fost un tub cu $\varnothing$ = 6 mm, l = 2 m, umplut cu dibenzoat de etilenă [12] 10%, pe suport de cărămidă refractară C_{22}. Temperatura în termostatul analizorului a fost de 70—75°C pentru sistemul ciclohexan-benzen și de 85—95°C, pentru sistemul toluen-benzen. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela 1 și figurile 2—8.

În tabela 1 se dau datele privitoare la condițiile de operare, în figurile 2—4 se prezintă izotermele cinetice ale sistemelor studiate.

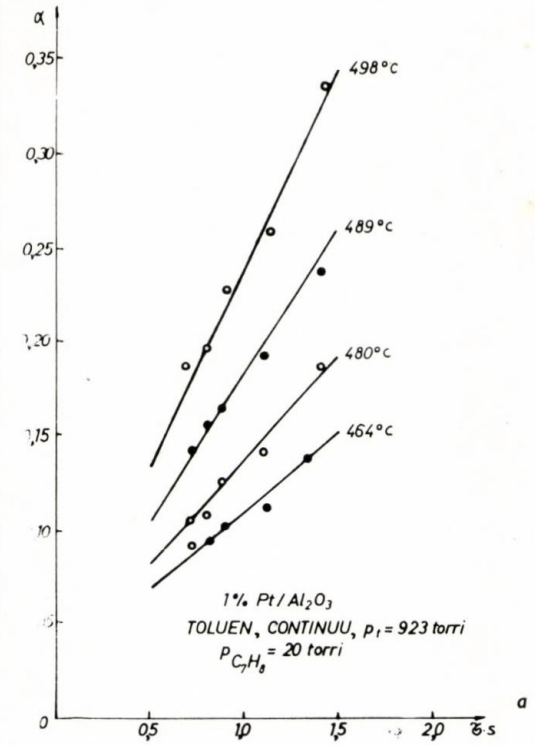
În figura 5 se prezintă variația conversiilor în funcție de timpul de contact, în cazul dehidrogenării ciclohexanului, la 390°C și la presiuni parțiale diferite, respectiv 30, 9—10, 8,5 torri, în ambele metode.

Se constată că la P_0 = 30 torri reacția este de ordinul zero, în timp ce la 8,5, respectiv 9—10 torri, reacția este de ordinul 1. De asemenea, se constată că, pentru aceeași presiune parțială a ciclohexanului, conversiile sînt aceleași, pentru aceiași parametri de operare.

Figura 6 prezintă experiențe similare, în cazul hidrodezalchilării toluenului, la temperatura de 498°C și la presiuni parțiale de 20, 9 — 10 și 9 torri, studiate în regim cu impulsuri și continuu.

În acest caz se constată că ordinul de reacție se menține zero în toate cazurile, în schimb conversiile se modifică, pentru presiuni parțiale reduse, acestea crescînd.

A doua serie de date sînt prezentate în figurile 7 și 8. Figura 7 prezintă datele obținute pe același reactor în regim cu impulsuri la dehidrogenarea ciclohexanului, la temperatura de 410°C, presiunea totală de 923 torri și impulsuri crescînde de la 1,1 la 21,5 μl, la un timp de reacție constant (14 s/10 ml).



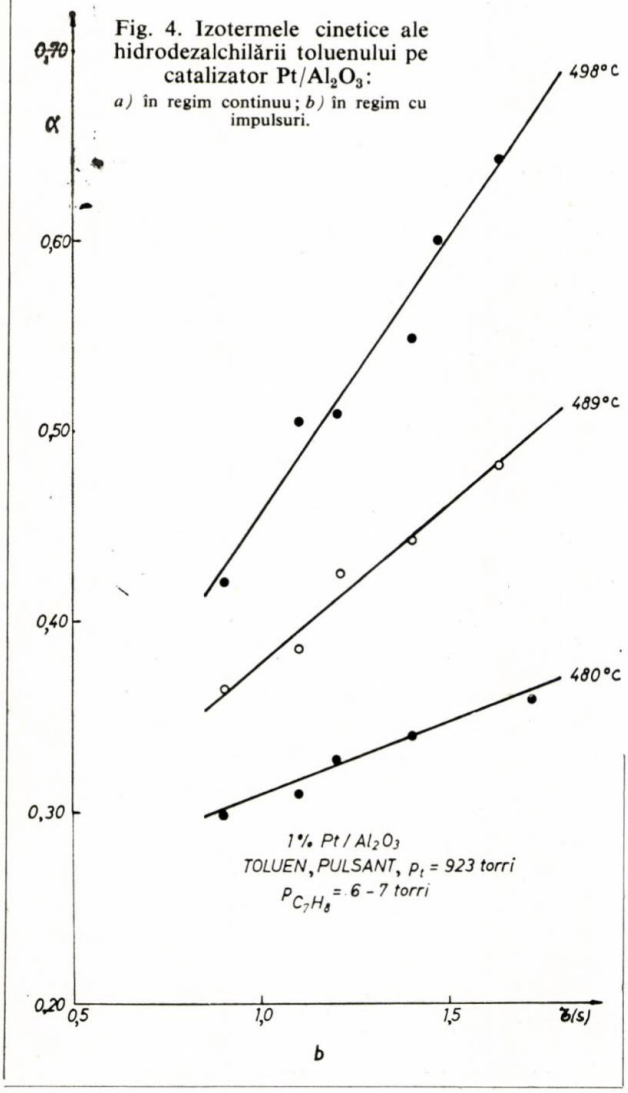


Fig. 4. Izotermele cinetice ale hidrodezalchilării toluenului pe catalizator Pt/Al_2O_3:
a) în regim continuu; *b)* în regim cu impulsuri.

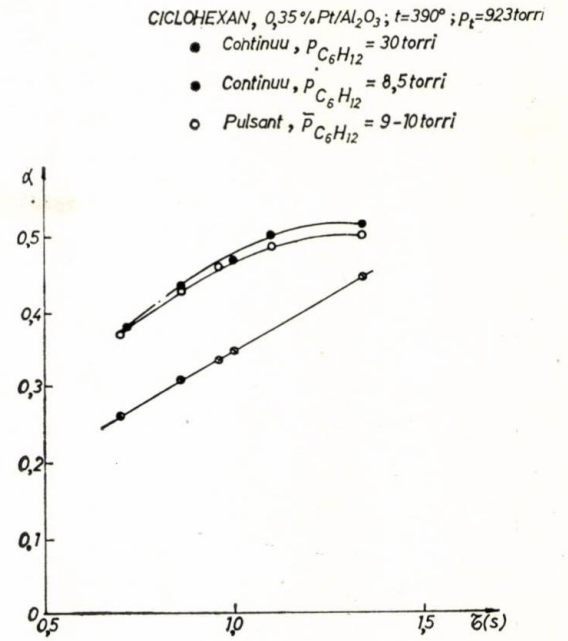


Fig. 5. Variaţia conversiei (α) cu timpul de contact, în cazul dehidrogenării ciclohexanului.

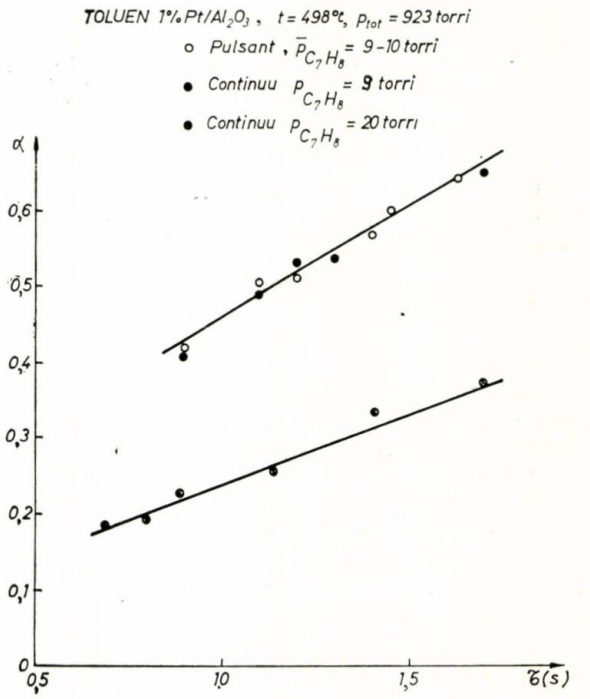


Fig. 6. Variaţia conversiei cu timpul de contact, în cazul hidrodezalchilării toluenului

Coordonatele sînt: conversiile obţinute şi o mărime proporţională cu inversul impulsului, $1/A_0$ — care reprezintă inversul ariei totale a impulsului potrivit ecuaţiei 1 ($\alpha = mk\tau P_0^{n-1}$). S-a luat în consideraţie această mărime, $1/A_0$, deoarece este mai sigură decît mărimea impulsului măsurat cu seringa (lipsa de etanşeitate, uzura ei, erori de măsurare paralaxă).

Potrivit acestei ecuaţii, pentru ordinul de reacţie zero se obţin drepte cu panta determinată de temperatura folosită, pentru impulsuri > 8,5 μl, adică pentru

Tabela 1

CONDIȚII DE OPERARE PENTRU SISTEMELE STUDIATE *kcal/m*

P_{tot} = 923 torr

Nr.	Reacția	Catalizator	Reactor	P_0 torri	Ordin R	E_A	Stare cat.
1	Dehidrogenare	0,02 g	continuu	30	0	13,2	nou
2	Ciclohexan	0,35% Pt/Al_2O_3	continuu	8,5	1	13,6	
3	t = 370—410°	S_0 = 230 m^2/g Acid = 1,74 $\frac{\text{m echiv.}}{\text{g}}$	cu impulsuri	9—10	1	13,6	după 60 g C_6H_{12} Reacție
4	Idem	Idem S_0 = 130 m^2/g Acid = 0,94 $\frac{\text{m echiv.}}{\text{g}}$	cu impulsuri	9—10	1	28,0	vechi (uzat)
5	Hidrodezalchilare	1 g 1% Pt/Z_EY	continuu	20	0	37,0	nou după 30 g C_7H_8 reacție
6	Toluen t = 464—498°	S_0 = 410 m^2/g Acid = 2,42 $\frac{\text{m echiv.}}{\text{g}}$	cu impulsuri	9—10	0	36,5	
		1 g 1% Pt/Al_2O_3	continuu	20	0	36,6	
		S_0 = 230 m^2/g	continuu	9	0	37,5	idem
		Acid = 1,74 $\frac{\text{m echiv.}}{\text{g}}$	cu impulsuri	9—10	0	38,0	

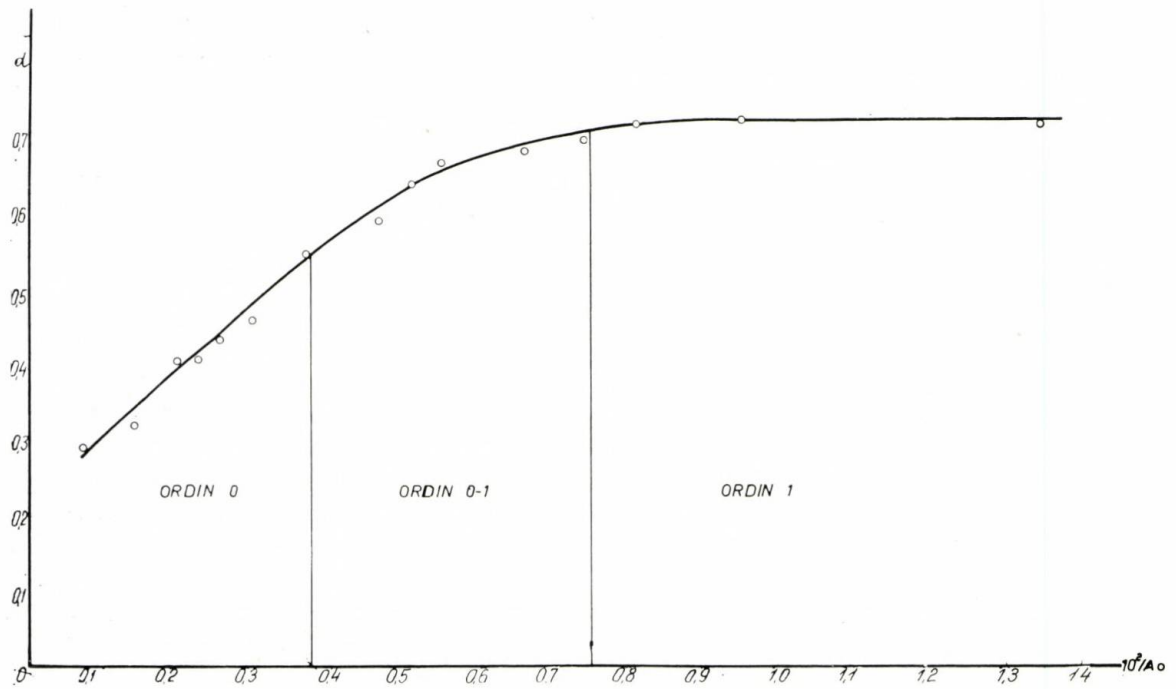


Fig. 7. Variația conversiei cu mărimea impulsului, în cazul dehidrogenării ciclohexanului: α — conversia, mol/mol; $1/A_0$ — inversul ariei totale a impulsului.

presiuni parțiale >30 torri (1 µl=4,5 torr), iar pentru ordinul de reacție 1 se obțin drepte paralele cu axa abscisei, deci independent de mărimea impulsului, corespunzător presiunilor mici, sub 13,5 torri (impulsuri sub 2,5 µl). Domeniul de trecere de la ordinul 0 la 1, respectiv domeniul ordinelor fracționare, corespunde curbei de racordare a celor două segmente de dreaptă.

Figura 8 prezintă date similare obținute la hidrodezalchilarea toluenului. În acest caz, se constată că ordinul de reacție în raport cu toluenul este zero pentru impulsuri >2,5 µl, și 1 este pentru impulsuri <1,0 µl.

Figurile 7 și 8 confirmă experimental mecanismul Langmuir-Hinshelwood exprimat prin relația (2), care, în cazul constanței presiunii H_2 respectiv raportului H_2:reactant constant, se poate scrie sub forma:

$$v_R = k \frac{\lambda_A P_A}{1 + \Sigma \lambda_i P_i} \qquad (4)$$

Pentru P_A suficient de mare, ordinul de reacție este zero, pentru P_A mic, ordinul de reacție este 1.

În același mod se poate interpreta comportarea și după mecanismul Readel [ecuația (3)].

Aceste constatări teoretice și confirmări experimentale sînt în concordanță cu rezultatele semnalate în figurile 7 și 8.

Concluzii

1. Se poate afirma că energiile de activare aparente obținute prin ambele metode, sînt practic aceleași, dacă starea de utilizare a catalizatorului este aceeași (tabela 1). Folosind un catalizator uzat, la dehidrogenarea ciclohexanului s-au obținut, în condițiile raportate, conversii mult mai mici și energii de activare de 28 kcal/mol, față de 13 kcal/mol obținute pe catalizator proaspăt. Deci, starea catalizatorului este unul dintre parametrii care influențează datele cinetice ale reacției.

2. Ordinul cinetic al reacției, respectiv modificarea acestuia în funcție de presiunea parțială a reactanților, constituie cauza cea mai importantă a diferențelor semnalate între conversiile obținute prin cele două metode.

3. Se stabilește că metoda cu impulsuri permite determinarea ordinului cinetic al unei reacții catalizate eterogen, în condiții de parametri stabiliți, și în același timp permite stabilirea condițiilor în care reactorul cu impulsuri reproduce conversiile reactorului operat continuu și în „stare staționară".

Prin urmare, orice reactor cu impulsuri poate fi adus în condițiile similare reactorului industrial, beneficiindu-se de avantajele testării catalizatorilor prin această metodă, enunțate în lucrare.

4. Se va avea în vedere că, în condițiile în care reactorul cu impulsuri reproduce conversiile reactorului operat continuu și staționar, se introduc impulsuri mari și, ca urmare, se vor lua măsuri ca în traseul urmat de aceste impulsuri gazul să nu condenseze. De asemenea, se va utiliza o coloană analitică și condiții de analiză care să permită separarea completă a impulsului, după reacție.

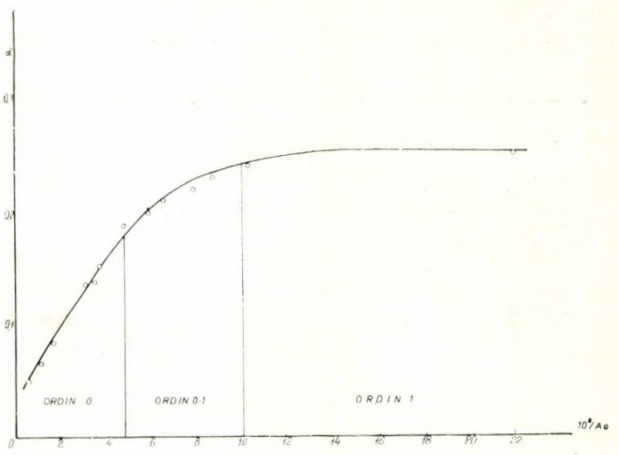


Fig. 8. Variația conversiei cu mărimea impulsului, în cazul hidrodezalchilării toluenului.

5. Metoda cu impulsuri prezintă, așa cum s-a semnalat [9], dezavantajul unor calcule laborioase, cînd este vorba de determinarea constantelor reale de viteză, prin stabilirea experimentală a factorului m din ecuația (1). În ceea ce privește corectarea în raport cu difuziunea internă și externă a reactantului și a produșilor de reacție în masa catalizatorului, aceasta este nceesară și în reactorul operat continuu și staționar.

Ținînd seamă de considerentele arătate, reactorul cu impulsuri va permite studiul influenței difuziunii în masa catalizatorului.

6. În reactorul pulsant se pot studia și cinetici 1, respectiv <1. În acest caz, stabilirea datelor cinetice se face cu impulsuri constante, pe strat catalitic constant, variind numai temperatura de reacție și timpul de contact. Întrucît pentru astfel de măsurători se utilizează straturi subțiri de catalizator și cu o granulație fină, corecțiile corespunzătoare modificării formei impulsului, respectiv a difuziunii, sînt foarte apropiate de 1 (deci se pot lua egale cu unitatea).

Se poate considera deci că, metoda reactorului cu impulsuri devine general utilizabilă atît în studiul reacțiilor catalizate eterogen, cît și în studiul catalizatorilor corespunzători.

Bibliografie

1. Kokes, R. J., Tobin, H. H. și Emmett, P. H., J. Am. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 5860
2. Emmett, P. H. Adv. Catalysis **9**, 1960, p. 645.
3. Gaziev, G. A., Filinovskii, V. In. și Ianovskii, M. J. Kin. i Kataliz. 4, 1963, p. 688
4. Blanton, W. A. jr., Byers, Ch. H. și Merrill, R. P. Ind. Eng. Chem. (Fundamentals) **7**, nr. 4, 1968, p. 611.
5. Maker, K. și Merrill, R. P. J. Catalysis **24**, 1972, p. 546.
6. Schwab, G. M. și Watson, A. M. J. Catalysis **4**, 1965, p. 570.
7. Hattori, T. și Murakami, Y. J. Catalysis **10**, 1968, p. 114.
8. Ianovskii, M. I. și Berman, A. D. Kin. i Kataliz. **13**, 1972, p. 640.
9. Duprez, D., Perrot, J. M. și Bastik, M. C. R. Acad. Sc. Paris Ser. C. 275, 1972, p. 849.
10. Bett, A. S. și Hall, W. K. J. Catalysis **10**, 1968, p. 105.
11. Barbul, M., Șerban, G., Ghejan, I. și Filotti, T. Petrol și Gaze **19**, 1968, p. 181.
12. Pop, A. și Dumitrescu, P. Rev. Roum. Chim. „Omagiu Raluca Ripan" 1966, p. 449.

VALERIU V. JINESCU
MIRCEA RADEȘ

Evoluția, progresele și perspectivele reologiei. II*

3. Efecte ale interacțiunii vîscoelastice și elastovîscoase

3.1. Comportarea elastovîscoasă a unor corpuri solide (în condițiile solicitării) se constată experimental prin efectul de tensiune normală. Scurtarea unei tije supuse la forfecare pură este urmarea manifestării efectului de tensiune normală, propriu corpurilor elastovîscoase. Efectul de tensiune normală pentru solide este cunoscut sub numele de efect Poynting. Efectul Poynting a fost evaluat cantitativ în experiențe cu bare de cauciuc [15]. În cazul deformării determinată de forfecarea simplă a unei bare de cauciuc, apar următoarele eforturi unitare:

$$\left.\begin{aligned} \tau_{12} &= G\gamma_e \\ \tau_{11} - \tau_{33} &= G\cdot\gamma_e^2, \\ \tau_{22} - \tau_{33} &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (26)$$

În cazul deformațiilor elastice γ_e mici, cu care se ocupă rezistența materialelor, $\tau_{11} - \tau_{33} \approx 0$, deoarece la metale întotdeauna $\gamma_e^2 \ll \gamma_e$.

Caracterizarea comportării corpurilor elastovîscoase la solicitări de întindere se face cu ajutorul complianței:

— la întindere uniaxială: $D(t) = \dfrac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$ și

— la forfecare simplă: $J(t) = \dfrac{\gamma(t)}{\tau_0}$,

pe cînd caracterizarea comportării corpurilor elastice se face exclusiv cu ajutorul modulelor de elasticitate: $E = \dfrac{\sigma}{\varepsilon}$ și $G = \dfrac{\tau}{\gamma}$.

3.2. În solicitările la vibrații ale corpurilor elastovîscoase se utilizează modulul de forfecare complex:

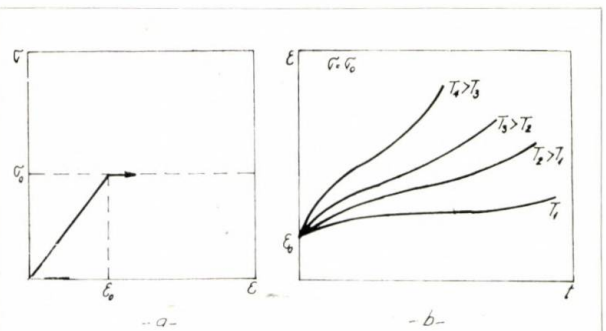


Fig. 3: *a* — Reograma unui material solicitat în condiții de fluaj la $T = \text{const}$; *b* — Variația în timp a deformației specifice la temperaturi superioare temperaturii de fluaj.

$$G^* = G' + iG'', \qquad (27)$$

în care G' este modulul de „înmagazinare", iar G'' — modulul de „pierderi".

Dacă ecuația de stare reologică a materialului este cunoscută, este ușor de determinat expresia dependenței de frecvență a proprietăților sale elastovîscoase. Fluajul și relaxarea sînt experiențe tipice care pun în evidență efectul vîscos asupra comportării corpurilor solide.

3.3. Efectul comportării elastovîscoase se constată (la corpurile solide) în experiențe de *fluaj* și de *relaxare*. Fluajul uniaxial și staționar constă în variația deformației specifice ε în timp, la efort unitar și temperatură constante (fig. 3).

Fenomenul de fluaj se manifestă cu atît mai pregnant cu cît efortul unitar și temperatura sînt mai mari. El depinde de natura și compoziția materialului. Fluajul poate fi de natură fizică sau chimică. Metalele prezintă fluaj fizic, care se datorește alunecării relative a cristalelor. Alunecarea dă naștere la frecări interne în material, care se modifică în timpul solicitării [14].

Polimerii pot manifesta fluaj fizic sau chimic. Fluajul fizic constă în alunecarea relativă a segmentelor de macromolecule. Fluajul chimic al polimerilor are loc datorită apariției unor reacții chimice care duc la modificarea structurii interne a polimerilor, ca urmare a ruperii și recombinării lanțurilor macromoleculare, sub efectul unor eforturi unitare mari. În figura 4 este ilustrată comportarea diferită în timp a corpurilor: elastic, vîscos și elastovîscos, în cazul solicitării (pe intervalul $0 - t_d$) cu un efort unitar constant τ_0 și, respectiv, σ_0.

Fenomenul de relaxare constă în variația în timp a eforturilor unitare, la temperatură și deformație totală constante (fig. 4). Intensitatea relaxării depinde de natura și de compoziția materialului, precum și de valorile temperaturii și ale deformației.

3.4. Efectul de tensiune normală, manifestare a proprietății de elasticitate a fluidelor vîscoelastice, este cunoscut sub numele de efect Weissenberg. Acest efect constă în apariția, într-un fluid supus curgerii de forfecare, τ_{21}, a unor eforturi unitare în planul forfecării, perpendiculare pe direcția liniei de curent. Efectul poate fi pus în evidență prin rotirea în jurul axei proprii a unei tije în interiorul fluidului vîscoelastic. Efectul de tensiune normală face ca fluidul să urce pe tijă (fig. 5 a).

Rotind aceeași tijă într-un fluid vîscos, acesta se va urca pe pereții vasului, datorită forței centrifuge (fig. 5 b). Efectul de tensiune normală la fluidele vîscoelastice se pune în evidență cu ajutorul vîscozimetrului cu con și placă (fig. 6), care are montate pe placă (fixă) tuburi manometrice. În cazul fluidului vîscos, forța centrifugă determină împingerea fluidului spre periferia plăcii, astfel încît presiunea maximă exercitată de fluid asupra plăcii va fi la periferia discului. Dacă se introduce un fluid vîscoelastic, datorită efectului de tensiune normală, presiunea maximă exercitată de fluid asupra plăcii va fi pe axa de simetrie a acesteia (fig. 6).

Într-un fluid vîscoelastic, supus curgerii de forfecare simplă, starea de eforturi unitare este (fig. 8):

$$\left.\begin{aligned} \tau_{21} &= \mu\dot{\gamma}, \\ \tau_{11} - \tau_{33} &= \sigma_1, \\ \tau_{22} - \tau_{33} &= \sigma_2 \end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

* Prima parte a articolului a apărut în Revista de Chimie nr. 3, 1975.

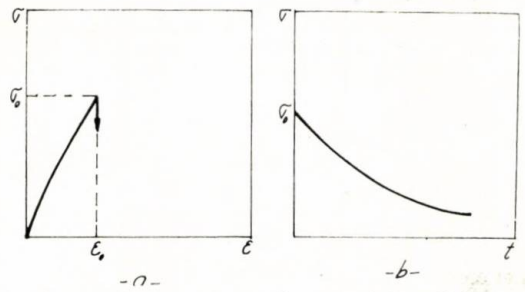


Fig. 4: *a* — Reograma unui material solicitat în condiții de relaxare; *b* — Relaxarea în timp a eforturilor unitare.

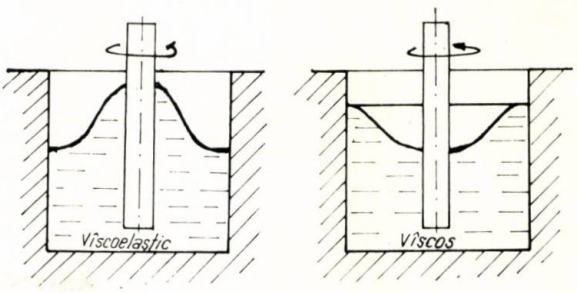


Fig. 5. *a* — Urcarea fluidului *vîscoelastic* pe tija aflată în mișcare de rotație datorită efectului de tensiune normală; *b* — Urcarea fluidului *vîscos* pe pereții vasului, ca urmare a efectului forței centrifuge.

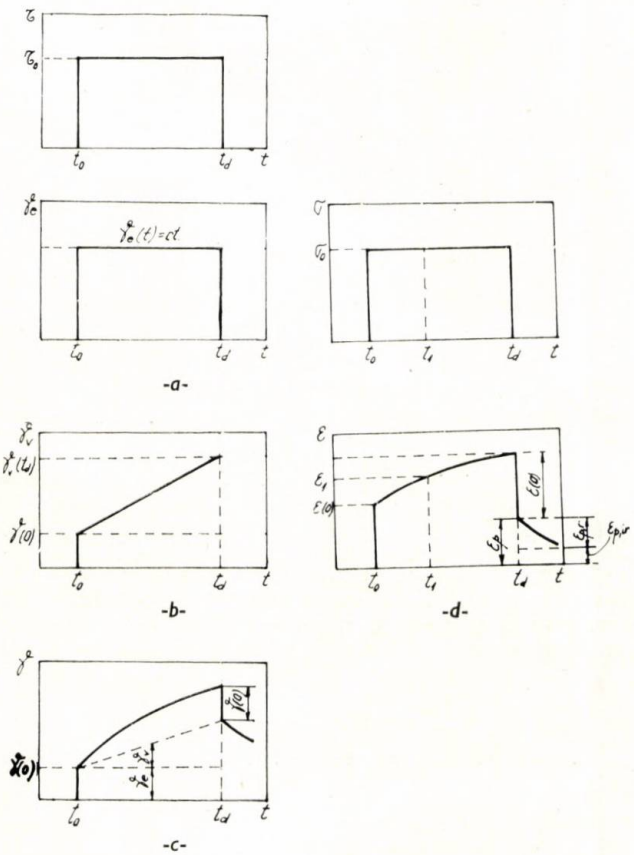


Fig. 7. Variația în timp a deformației specifice la solicitarea de forfecare simplă a corpurilor:
a — elastic; *b* — vîscos; *c* — vîscoelastic; *d* — variația în timp a deformației specifice la solicitarea de întindere uniaxială.

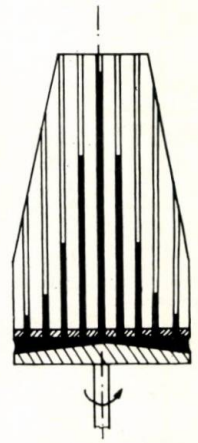


Fig. 6. Efectul manifestării eforturilor unitare normale la un fluid vîscoelastic supus forfecării simple într-un viscozimetru cu con și placă.

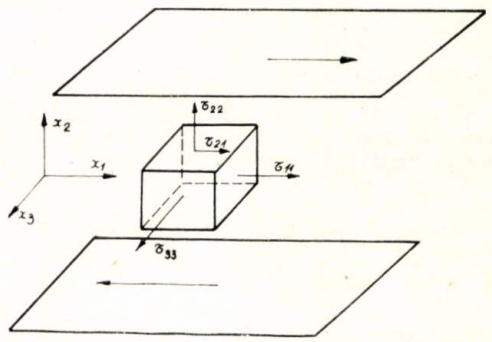


Fig. 8. Schema forfecării simple a unui fluid vîscoelastic.

în care, după L o d g e [16], $\sigma_1 = 2\,\tau_{21}\,\gamma_e$ și $\sigma_2 = 0$. În general [17] $\sigma_1 = k_M\,(\tau_{21} - \tau^*)\,\gamma_e$, în care k_M depinde de masa moleculară, iar τ^* este o constantă de material.

Efectul de tensiune normală se mai manifestă și în umflarea sau subțierea vînei de fluid aflat în curgere Poiseuille la ieșirea din țeavă (fig. 9). Umflarea vînei de fluid vîscoelastic are loc datorită faptului că efortul unitar normal de compresiune, la care este supus fluidul vîscoelastic la intrarea în țeavă (acumulat sub forma unei deformații de compresiune), nu se relaxează pînă la ieșirea din țeavă; starea de echilibru se atinge într-un timp mai lung decît timpul de curgere prin țeavă.

Timpul de relaxare a eforturilor unitare, t_r, determină viteza de reacție a materialului la variații ale încărcării și reprezintă timpul necesar atingerii echilibrului intern.

Dacă curgerea fluidului vîscoelastic prin țeavă are loc într-un timp $t \geqslant t_r$, atunci la ieșirea din țeavă, datorită rearanjării profilului vitezelor, precum și manifestării compresiunii transversale ($\tau_{22} < 0$), are loc subțierea vînei de fluid. Același lucru se petrece și la curgerea Poiseuille a fluidelor vîscoase, cînd subțierea vînei de fluid are loc ca urmare a rearanjării profilului vitezelor.

3.5. Proprietatea de elasticitate pe care o posedă topiturile unor materiale termoplastice determină, în anumite condiții, apariția curgerii nestaționare. Terminologia relativă la apariția curgerii nestaționare nu este unică, aceasta din urmă fiind denumită și turbulență elastică, rupere în topitură („melt fracture") [19] etc.

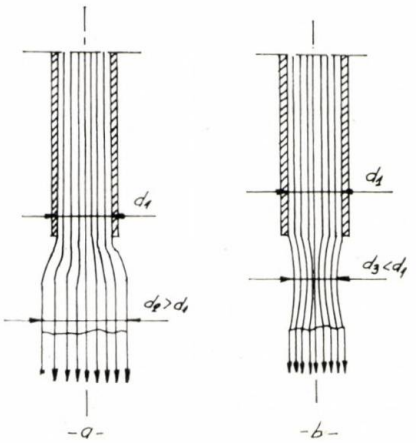


Fig. 9. Fluide în curgere Poiseuille:
a — umflarea vînei de fluid viscoelastic la ieşirea din ţeavă; *b* — subţierea vînei de fluid viscos la ieşirea din ţeavă.

Se presupune că apariţia curgerii nestaţionare se datoreşte faptului că oscilaţiile elastice ale mediului devin atît de intense, încît nu mai pot fi amortizate de frecarea vîscoasă (motiv pentru care curgerea devine instabilă). În această situaţie, chiar fluctuaţiile mici ale vitezei vor provoca oscilaţii elastice importante ale sistemului. Curgerea nestaţionară sau turbulenţa elastică, în sensul discutat, are loc la curgerea laminară a polimerului la numere Re $\leqslant$ 1, astfel încît nu poate fi vorba despre trecerea normală a curgerii laminare în curgere turbulentă.

Vinogradov, Malkin şi Leonov [20] introduc numărul Reynolds elastic, Re_e, pentru caracterizarea topiturilor vîscoelastice. Re_e are semnificaţia unui raport între forţele vîscoase şi cele elastice. La atingerea valorii critice a acestui criteriu $(Re_e)_c$, curgerea devine nestaţionară. Deoarece $(Re_e)_c$, pentru topituri vîscoelastice, corespunde trecerii curgerii laminare staţionare în curgere laminară nestaţionară, înseamnă că el este analog valorii critice a criteriului Re, de la fluidele vîscoase. În acest sens, $(Re_e)_c$ reprezintă o constantă absolută, independentă de polimer, de temperatură şi de tipul curgerii, ca şi criteriul Re pentru forţele vîscos-inerţiale.

Curgerea nestaţionară se datoreşte apariţiei eforturilor unitare normale, ca urmare a aplicării unor eforturi unitare de forfecare fluidului vîscoelastic. Din acest motiv, în cazul curgerii topiturii de polimer prin capilare, se poate scrie [20]:

$$Re_e = \frac{\sigma}{\tau}, \tag{29}$$

în care σ reprezintă efortul unitar normal; τ — efortul unitar de forfecare.

Efectul de tensiune normală la fluide este pus în evidenţă în ecuaţia Reiner-Rivlin [21]:

$$\tau_{ij} = (-p_T + \alpha_0)\,\delta_{ij} + \alpha_1 \dot{\gamma}_{ij} + \alpha_2 \dot{\gamma}_{ik}\dot{\gamma}_{kj}, \tag{30}$$

în care $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ sînt coeficienţi fenomenologici, δ_{ij} — tensorul unitate al lui Kronecker. Pentru un fluid incompresibil: $\alpha_0 = 0$; $\alpha_1 = 2\eta$ şi $\alpha_2 = 4\eta_t$, în care η_t este *coeficientul vîscozităţii transversale*, care pune în evidenţă efectul de tensiune normală.

În cazul solicitării de forfecare simplă a fluidului incompresibil, relaţia (30) devine:

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + \eta\dot{\gamma}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \eta_t\dot{\gamma}^2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{31}$$

din care rezultă:

$$\tau_{11} - \tau_{22} = 0,$$

$$\tau_{11} - \tau_{33} = \eta_t\dot{\gamma}^2$$

ceea ce înseamnă că şi η_t poate exprima efectul de tensiune normală la fluidele vîscoelastice.

3.6. La unele corpuri care se fluidifică are loc fenomenul de *tixotropie* a masei fluidului, dacă, menţinînd efortul unitar constant, vîscozitatea aparentă este funcţie descrescătoare de durata curgerii, urmînd ca fluidul să-şi regăsească starea iniţială după un repaos destul de lung. Descreşterea viscozităţii poate avea loc uneori pînă la o valoare de echilibru corespunzătoare unei stări de forfecare particulare. Revenirea la valoarea iniţială a viscozităţii după un anumit timp este pusă pe seama refacerii treptate a structurii fluidului.

Unele corpuri vîscoase prezintă fenomenul opus tixotropiei, numit *reopexie* sau *antitixotropie*. La aceste corpuri, la efort unitar constant, viscozitatea aparentă este o funcţie crescătoare de durata curgerii. Această creştere poate avea loc pînă la o valoare-limită a viscozităţii. Fenomenul de reopexie se constată, în general, la gradienţi de viteză relativ mici; la gradienţi de viteză mari, refacerea structurii fluidului nu mai are loc, astfel încît reopexia nu se mai manifestă.

3.7. Dimensiunile spaţiului prin care curge un fluid real influenţează viscozitatea sa. De exemplu, în experienţe de curgere a sîngelui prin tuburi capilare [22], la gradienţi de viteză foarte mici, s-a constatat că viscozitatea depinde de diametrul capilarei. Se atinge o viscozitate constantă şi independentă de diametrul capilarei cînd raportul dintre diametrul capilarei şi diametrul globulelor roşii din sînge este de ordinul a 50—100. Pentru valori mai mici ale acestui raport, viscozitatea aparentă este mai mare.

3.8. Comportarea nenewtoniană, cu viscozitate independentă de timp, este determinată de efectul elasticităţii asupra comportării vîscoase. Din efortul unitar total de forfecare, τ, aplicat unui fluid vîscoelastic, numai o parte $\tau^{(N)}$ contribuie efectiv la forfecare; diferenţa $\tau_n^{(e)} = \tau - \tau^{(N)}$ este utilizată pentru generarea efortului unitar normal, σ. Prin urmare, pentru a produce într-un fluid un efort unitar de forfecare efectiv $\tau^{(N)}$, este necesară aplicarea unui efort unitar de forfecare mai mare $\tau = \tau^{(N)} + \tau_n^{(e)}$.

În cazul general, deviatorul eforturilor unitare $\bar{\tau}_{ij}$ al unui fluid vîscoelastic [10]:

$$\bar{\tau}_{ij} = \bar{\tau}_{ij}^{(ef)} + \bar{F}(\sigma_{ii}^{(e)}) \tag{32}$$

reprezintă suma dintre un deviator efectiv $\bar{\tau}_{ij}^{(ef)}$ şi un deviator $\bar{F}[\sigma_{ii}^{(e)}]$. Acesta din urmă determină generarea eforturilor unitare normale, $\sigma_{ii}^{(e)}$, datorită proprietăţii de elasticitate a fluidului. Deviatorul eforturilor unitare de forfecare, necesar generării efectului de tensiune normală, pentru fluide eterogene [10]:

$$\bar{\tau}_{ij}^{(e)} = \bar{F}\left(\sigma_{ii}^{(e)}\right) = 2(\eta_a - \eta_0)F(\Phi)\gamma_{ij}, \tag{33}$$

în care η_a este vîscozitatea aparentă a fazei continue, $\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma}\to 0} \eta_a$, iar $F(\Phi)$ este o funcţie care exprimă dependenţa viscozităţii fluidului eterogen (suspensie, emulsie) de concentraţia Φ a fazei disperse.

În cazul curgerii de forfecare simplă:

$$\tau_n^{(e)} = (\eta_a - \eta_0)\dot{\gamma}. \tag{34}$$

Urmează, în continuare, să se stabilească o ecuaţie între $\bar{\tau}_{ij}^{(e)}$ şi eforturile unitare normale $\sigma_{ii}^{(e)}$ şi, respectiv, între $\bar{\tau}_n^{(e)}$ şi σ. Problema se pune în mod analog pentru solidul nehookean.

3.9. La corpurile vîscoelastice ca şi la cele elastovîscoase se manifestă, în anumite condiţii, efecte de relaxare a eforturilor unitare, constînd în variaţia viscozităţii în timp. Cu mărirea viscozităţii, timpul de relaxare se măreşte. Timpul de relaxare a eforturilor unitare normale în fluide este dat de relaţia [23]:

$$t_r = t_{r_0} \exp\left(\frac{U_0 - b\sigma}{kT}\right), \tag{35}$$

în care:
$t_{r,0}$ şi b sînt constante de material;
k — constanta lui Boltzmann;
U_0 — energia iniţială de activare a procesului de relaxare;

σ — efortul unitar care activează procesul;
T — temperatura absolută la care se desfășoară procesul de relaxare.

Polimerii liniari, de exemplu, în funcție de starea termodinamică în care se află, pot exista în stare fluidă sau înalt-elastică. Corespunzător, pot exista două mecanisme principale de relaxare. În starea fluidă poate avea loc deplasarea relativă ireversibilă a centrelor de greutate ale macromoleculelor, iar deformațiile ireversibile pot fi foarte mari. În stare înalt-elastică, însă, nu este posibilă dezvoltarea unor deformații ireversibile mari. „Înmagazinarea", în acest caz, a unor deformații înalt-elastice reversibile este determinată de modificările rapide ale aranjamentului spațial al grupelor de atomi care formează lanțul macromolecular [24]. La asemenea corpuri, problema esențială constă în găsirea unui mijloc pentru a stabili o separare între stările fluidă și solidă (sau înalt-elastică) și definirea domeniului în care efectele celor două stări sînt de același ordin de mărime.

4. Ecuații pentru descrierea comportării reologice a corpurilor reale

Forma și conținutul ecuațiilor de stare reologică depind de categoria răspunsului materiei la solicitări exterioare.

4.1. *Materialele care manifestă „anomalie de efort unitar"* și a căror comportare în limitele experienței nu depinde sensibil de timp sînt descrise, din punct de vedere reologic, de ecuații relativ simple (19)—(22). Aceste ecuații conțin două sau trei constante de material. Topiturile și soluțiile de material plastic, suspensiile de oxid de zinc în apă etc. se comportă, în general, pseudoplastic, pe cînd unele mase ceramice, precum și unele suspensii cu conținut mare de fază solidă se comportă dilatant (19).

Cernelurile tipografice și unele vopsele se comportă tixotropic, pe cînd unele soluri și suspensii de argilă pot manifesta comportare reopectică [25].

Zăpada tasată, care se prezintă ca un mediu coeziv, supusă solicitării, manifestă viscozitate dependentă de sarcina aplicată [26]. Gheața policristalină se comportă la fel cu zăpada, diferența dintre ele constînd numai în compresibilitatea lor diferită. Comportarea reologică a zăpezii poate fi descrisă de ecuația [27]:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{\eta_0}\,\sigma + a\sigma^{3,5}, \tag{36}$$

în care a depinde de tipul zăpezii, iar η_0 este viscozitatea minimă a zăpezii și depinde de tipul zăpezii și de temperatură.

Comportarea vîscoelastică, caracterizată prin efort unitar limită τ_Y (denumită și comportare vîscoplastică), este caracteristică pentru suspensii de particule fibroase de celuloză în mediu lichid, suspensii de barită, de bioxid de titan, de argilă, precum și pentru unele vopsele de ulei, nămoluri, unsori consistente, materiale plastice în stare de tranziție, ciocolată, cerneluri tipografice, sînge etc. Comportarea acestei clase de materiale este descrisă de ecuațiile (20), (21), ca și de ecuația lui Casson:

$$\tau^{\frac{1}{2}} = k_0 + k_1 \dot{\gamma}^{\frac{1}{2}}, \tag{37}$$

în care k_0 și k_1 sînt constante de material.

Ecuația (37) a fost utilizată pentru a descrie comportarea reologică a cernelurilor tipografice, a sîngelui în timpul coagulării [28] și a ciocolatei [29]. Efortul unitar limită pentru ciocolată, de exemplu, este $\tau_Y = k_0^2 = 10 - 780$ dyne/cm^2.

Pentru suspensii incompresibile, cu comportare „vîscoplastică", deviatorul tensorului eforturilor unitare are expresia [30]:

$$\bar{\tau}_{ij} = 2\left\{m\,[2\,(\dot{\gamma}^{ij}\,\dot{\gamma}_{ij})]^{\frac{\nu-1}{2}}\,F(\Phi) + \frac{\tau_Y}{\sqrt{2\dot{\gamma}^{ij}\,\dot{\gamma}_{ij}}}\right\}\dot{\gamma}_{ij}. \tag{38}$$

Vîscozitatea aparentă din ecuațiile precedente depinde de concentrația Φ a suspensiei sau emulsiei, de presiune, de temperatură, de dimensiunile particulelor suspensiei sau emulsiei, de sarcina electrostatică a suspensiilor coloidale încărcate etc. În procesele de cristalizare, de pildă, creșterea în timp a cristalelor fazei disperse determină creșterea viscozității, proporțional cu timpul și cu constanta cinetică corespunzătoare creșterii în volum a cristalelor [31].

4.2. *Materialele care manifestă „anomalie de timp"* (corpuri vîscoelastice și elastovîscoase) se divid în două categorii mari: materiale cu memorie care descrește în timp (materiale de tip „fading") și materiale cu memorie infinit scurtă (materiale de tip „rate"). Ecuațiile de stare reologică pentru prima clasă de materiale au forma integrală, iar pentru a doua clasă de materiale, ecuațiile au formă diferențială. Istoria solicitărilor termomecanice cărora le este supus un material influențează, iar uneori poate determina, comportarea prezentă a materialului.

Efectul „memoriei" materialului nu poate fi și nu trebuie să fie neglijat în aplicațiile practice. De exemplu, prin aplicarea unui anumit regim de solicitare termomecanică unui oțel 13CrMo44, rezilienta acestuia a scăzut cu 58 % din valoarea corespunzătoare unei probe nesupuse unei solicitări termomecanice prealabile. Micșorarea tenacității materialului are efect și asupra rezistenței la coroziune sub sarcină. S-a constatat, de exemplu, că fisurarea unui recuperator construit din 13CrMo44, care funcționa la circa 400°C în industria acidului azotic, s-a datorat efectului coroziunii sub sarcină în condițiile fragilizării materialului (ca urmare a unor solicitări termomecanice prealabile). Efectul istoriei solicitării unui material asupra comportării sale prezente devine astfel evidentă.

4.2.1. *Comportarea reologică a materialelor cu memorie descrescătoare în timp* se descrie cu ecuații de forma [17]:

$$\begin{aligned}\bar{\tau}_{ij} &= 2\left[G(t)\,\bar{\varepsilon}_{ij}(t) - \int_0^t \frac{\partial\psi^\star(t,t')}{\partial t'}\,\bar{\varepsilon}_{ij}(t')\,\mathrm{d}t'\right],\\ \tau_{ii} &= 3\left[K(t)\,\varepsilon_{ii}(t) - \int_0^t \frac{\partial\omega^\star(t,t')}{\partial t'}\,\varepsilon_{ii}(t')\,\mathrm{d}\right],\end{aligned} \tag{39}$$

în care $\bar{\varepsilon}_{ij}$ este deviatorul tensorului deformațiilor; $\psi^\star(t, t')$, $\omega^\star(t, t')$ reprezintă funcția de relaxare la forfecare simplă și, respectiv, la deformare volumică; $G(t)$, $K(t)$ — modulul de elasticitate instantanee la forfecare pură și, respectiv, la deformare volumică. Timpul t' introduce dependența funcțiilor $\Psi^\star$ și $\omega^\star$ de istoria solicitărilor anterioare; t — timpul prezent.

Materialele a căror comportare reologică este descrisă de ecuațiile (39) sînt *materiale cu îmbătrînire*, deoarece caracteristicile mecanice ale acestora, individualizate de funcțiile $\psi^\star$, $\omega^\star$, G și K variază cu timpul. Solicitat în mod identic, dar la timpi diferiți, materialul răspunde în mod diferit.

Dacă comportarea reologică a materialului la un moment dat nu depinde de istoria încărcării, ci numai de intervalul de timp $(t - t_0')$ calculat din momentul t_0' al încărcării acestuia, atunci acesta se numește *material ereditar*.

Pentru materiale vîscoelastice și elastovîscoase ereditare și liniare:

$$\begin{aligned}\bar{\tau}_{ij} &= 2\int_{-\infty}^{t} \psi^\star(t-t')\,\mathrm{d}\bar{\varepsilon}_{ij}(t'),\\ \tau_{ii} &= 3\int_{-\infty}^{t} \omega^\star(t-t')\,\mathrm{d}\varepsilon_{ii}(t').\end{aligned} \tag{40}$$

Comportările la fluaj și la relaxare ale acestor materiale sînt independente de îmbătrînire.

4.2.2. *Comportarea materialelor vîscoelastice cu memorie infinit scurtă* este influențată numai de istoria lor recentă. Ecuațiile de stare reologică corespunzătoare se obțin cu ușurință cu ajutorul modelelor mecanice [17] compuse din modele primare cu comportare elastică sau vîscoasă, liniară sau neliniară. Forma generală a ecuației, în cazul unor modele cu comportare liniară, este dată de relația:

$$P\tau = Q\gamma, \tag{41}$$

în care P și Q sînt operatori diferențiali liniari:

$$\left.\begin{aligned} P &= a_0 + a_1 \frac{\partial}{\partial t} + \ldots + a_m \frac{\partial^m}{\partial t^m}, \\ Q &= b_0 + b_1 \frac{\partial}{\partial t} + \ldots + b_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}, \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

iar $a_0, \ldots, a_m$ și $b_0, \ldots, b_n$ sînt coeficienți constanți, combinații între timpii de relaxare și modulele de elasticitate [17]. Relația (41) poate fi utilizată atît pentru descrierea fenomenelor de relaxare, cît și pentru fenomenele de fluaj.

Pentru suspensii vîscoelastice, de exemplu, se utilizează ecuația lui Oldroyd [32]:

$$\left(1 + t_r \frac{\delta}{\delta t}\right)\tau_{ij} = 2\eta\left(1 + t_i \frac{\delta}{\delta t}\right)\gamma_{ij}, \tag{43}$$

în care t_r, t_i sînt timpii de relaxare și, respectiv, de întîrziere, iar $\frac{\delta}{\delta t}$ este derivata convectivă în raport cu timpul.

Ecuațiile (41) și (43) pot descrie comportarea atît a stării solide (elastovîscoase), cît și a celei fluide (vîscoelastice). Aceasta depinde de valorile constantelor a_i, b_i și, respectiv, t_r și t_i. De exemplu, pentru $a_0 = 1$; $a_2 = \ldots = a_m = 0$; $b_0 = G$; $b_1 = \mu$ și $b_2 = \ldots = b_n = 0$, se obține expresia corpului Voigt-Kelvin (corp solid). În cazul $a_0 = 1$; $a_1 = t_r$; $b_0 = \mu$; $b_1 = \mu t_i$ și $a_2 = \ldots = a_m = b_2 = \ldots = b_n = 0$ se obține expresia corpului Lethersich utilizat pentru descrierea lichidelor reale. Aceeași expresie se obține și din relația (43) transcrisă pentru forfecarea simplă, în cazul gradienților de viteză relativ mici, cînd derivata convectivă poate fi înlocuită cu derivata parțială în raport cu timpul.

5. Analiză experimentală a comportării reologice

5.1. Comportarea reologică a corpurilor vîscoelastice (fluide) la solicitarea de forfecare simplă se face cu ajutorul vîscozimetrelor cu capilară, cu cilindri coaxiali etc. Pentru determinarea efectului de tensiune normală se utilizează viscozimetre con-placă (fig. 4) și placă-placă. Determinarea efectului disipativ al fluidelor (ca și al solidelor) se efectuează în experiențe în care efortul unitar sau deformația variază periodic în timp. În aceste cazuri se definește viscozitatea complexă:

$$\mu^* = \mu' - i\mu'' \tag{44}$$

în care: $\mu' = \frac{1}{\omega} G''$ și $\mu'' = \frac{1}{\omega} G'$ iar ω este pulsația.

5.2. În experiențele de întindere uniaxială a corpurilor elastovîscoase s-a observat că modulul de elasticitate E nu este o constantă absolută; ea depinde de scara de timp a experienței. Aceasta a determinat stabilirea pentru încercarea de întindere a unei anumite durate a încercării, respectiv a unei anumite *viteze de încărcare*. Cu cît viteza de încărcare crește, cu atît valorile modulului de elasticitate sînt mai mari, deci materialul este „aparent" mai rigid. Aceasta se datorește efectului vîscos asupra comportării elastice, care depinde de durata solicitării.

O explicație sugestivă se poate da apelînd la unul dintre cele mai simple modele reologice, modelul Voigt-Kelvin, în care proprietățile de viscozitate sînt modelate cu ajutorul unui amortizor liniar. Acesta lucrează ca o pompă de bicicletă. Dacă mînerul se apasă lent și continuu, el poate fi deplasat relativ ușor în corpul pompei; la viteze mici de deformare, corpul are, deci, rigiditate mică. Dacă mînerul este apăsat brusc, deplasarea lui este anevoioasă, forța de rezistență a aerului fiind mare; la viteze mari de deformare, corpul are rigiditate mare.

Limitele de variație a modulului de elasticitate pot fi evidențiate pe baza teoriei postacțiunii elastice. La încărcarea bruscă cu efortul unitar σ_0 a unui material elastovîscos liniar (fig. 7d), se produce întîi o deformație instantanee ε_0, după care deformația crește în timp. La descărcarea bruscă la timpul t_d se produce întîi o scădere instantanee a deformației, de mărime $\varepsilon(0)$, urmată de scăderea lentă a deformației. Deformația reversibilă $\varepsilon_{p,r}$ variabilă în timp se datorește *elasticității întîrziate* și se numește *postacțiune elastică*. După descărcarea corpului real la timpul t_d acesta nu își revine complet. Pentru $t \to \infty$, deformația scade pînă la ε_{p,i_r}, denumită deformație plastică ireversibilă sau deformație remanentă.

Mărimea definită de raportul $E_0 = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$ se numește *modul de elasticitate instantaneu;* ea caracterizează comportarea corpului elastovîscos liniar la un impuls, fiind cea mai mare valoare ce poate fi atinsă de modulul de elasticitate.

Raportul $E_D = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 + \varepsilon_P} < E_0$ se numește *modul de elasticitate de durată*, fiind utilizat la studiul solicitărilor cuasistatice. Pentru valori intermediare ale deformației, modulul de elasticitate $E(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_1} = \frac{1}{D(t)}$ are o valoare intermediară $E_D \leqslant E(t) \leqslant E_0$.

La determinarea experimentală a modulului de elasticitate, valoarea obținută prin încercări statice este E_D, iar prin metodele de încercare dinamice se determină $E(t)$ sau E_0. De altfel, utilizarea în probleme de vibrații a modulului de elasticitate stabilit pe calea încercării statice duce la rezultate care nu concordă cu măsurările, fiind necesară introducerea unui *modul de elasticitate dinamic*.

Dacă solicitarea corpului se face cu eforturi unitare normale care variază armonic în timp:

$$\sigma = \sigma_0 \, e^{i\omega t}, \tag{45}$$

se observă că deformațiile specifice sînt defazate în urmă cu un unghi δ:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \, e^{i(\omega t - \delta)}. \tag{46}$$

Înlocuind aceste expresii în relația (41), se obține:

$$[a_0 + a_1 i\omega + \ldots + a_m (i\omega)^m]\sigma = [b_0 + b_1 i\omega + \ldots + b_n (i\omega)^n]\varepsilon.$$

Prin definiție, raportul:.

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} e^{i\delta} = \frac{b_0 + b_1 i\omega + \ldots + b_n (i\omega)^n}{a_0 + a_1 i\omega + \ldots + a_m (i\omega)^m} = E'(\omega) + iE''(\omega) \tag{47}$$

se numește *modul „de elasticitate" longitudinal complex*.

Dacă se notează „factorul de pierderi":

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}, \tag{48}$$

se poate scrie:

$$E^* = E'(1 + i \operatorname{tg} \delta). \tag{49}$$

Aspectul elastic al comportării materialului este descris de raportul dintre efortul unitar și componenta deformației specifice în fază cu efortul unitar. Acesta se numește *modul de elasticitate dinamic*. El poate fi considerat:

a) în momentul în care deformația specifică este maximă (cînd viteza de creștere a deformației specifice este nulă, deci cînd nu apar eforturi unitare datorite unor efecte neelastice):

$$E_d^{(1)} = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\varepsilon_0} = E' = \operatorname{Re}(E^*);$$

b) atunci cînd efortul unitar are valoarea maximă:

$$E_d^{(2)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \cos \delta} = \frac{E'^2 + E''^2}{E'} = [\operatorname{Re}(E^*)^{-1}]^{-1}.$$

În general, se adoptă prima definiție.

Eliminînd timpul între expresiile (45) și (46), se obține ecuația unei elipse (fig. 10), care denotă existenta *histerezisului dinamic* la materialele elastovîscoase liniare. Pe figură s-au trasat dreptele de pantă $E_d^{(1)}$ și $E_d^{(2)}$.

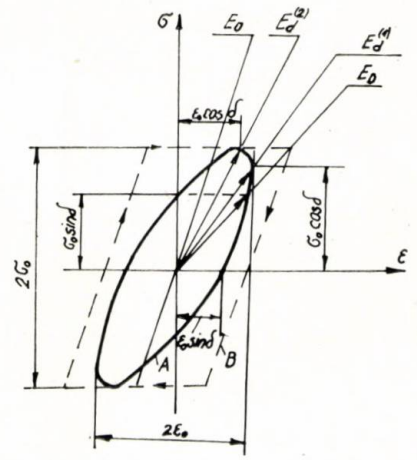


Fig. 10. Histerezis dinamic la corpul elastovîscos.

Deoarece la majoritatea materialelor unghiul δ este mic, pantele sînt apropiate.

Imaginînd un proces de deformare în care efortul unitar σ să varieze periodic astfel: creştere instantanee la σ_0, menţinere la această valoare un timp care să depăşească perioada de relaxare a materialului, apoi scădere bruscă la $(-\sigma_0)$, din nou menţinere la efort unitar constant etc., — relaţia „$\sigma - \varepsilon$" poate fi reprezentată prin linia întreruptă din figura 10, la care s-au evidenţiat dreptele de pantă E_0 şi E_D.

Rezultă:

$$E_D < E_d^{(1)} < E_d^{(2)} < E_0,$$

valorile extreme fiind în general valori-limită teoretice.

Se demonstrează că aria elipsei de histerezis — care este o măsură a energiei disipate într-un ciclu de vibraţie — este proporţională cu factorul de pierderi şi este independentă de frecvenţa perturbatoare.

În figura 11 se arată dependenţa de pulsaţie a modulului de elasticitate dinamic E' şi a factorului de pierderi tg δ pentru cauciucuri şi materiale similare. Pulsaţia ω_t, numită „pulsaţie de tranziţie cauciuc-sticlă", marchează trecerea de la starea extensibilă de cauciuc, la una mai puţin extensibilă, cu proprietăţi asemănătoare sticlei (tabela 1).

La cauciucuri cu amortizare mică (de tipul cauciucului natural cu 50% negru de fum, a cauciucului cu 75% butadienă şi 25% stiren, sau a cauciucului pe bază de neopren) domeniul uzual de pulsaţii, *I*, folosit în aplicaţii practice, nu conţine pulsaţia ω_t; modulul dinamic E' şi factorul de pierderi tgδ pot fi considerate practic constante. La cauciucuri cu amortizare mare, însă (de tipul poliizobutilenei, cauciucului Thiokol RD, acetatului de polivinil plasticizat), pulsaţia ω_t este situată în zona de pulsaţii *II* folosită în practică, astfel încît modulul de elasticitate este proporţional cu ω^α, unde $\alpha = 0{,}5-1{,}0$, în funcţie de material, iar factorul de pierderi tgδ este, de asemenea, variabil cu pulsaţia.

Pentru aceste materiale, calculele de vibraţii nu se mai pot efectua folosind un modul de elasticitate real şi constant, iar ecuaţiile de mişcare nu se pot deduce pe baza ecuaţiei lui Hooke. În general, soluţia formală a problemelor elastovîscoase se obţine folosind un principiu de corespondenţă, stabilit de Alfrey şi Lee, între problemele elastice şi cele elastovîscoase. Pentru o excitaţie sinusoidală staţionară, soluţia problemei elastovîscoase se obţine direct din cea a problemei elastice corespondente, înlocuind modulele sau constantele elastice reale prin module complexe, care sînt, în general, funcţii de frecvenţă.

O relaţie similară cu (49) se foloseşte şi în cazul metalelor, cînd E' şi tgδ sînt constante, iar factorul de pierderi are valori mici (tg$\delta = 0{,}001-0{,}01$) în comparaţie cu valorile obţinute în cazul multor „materiale plastice" la care tg$\delta = 0{,}1-1{,}2$.

6. Consecinţe şi aplicaţii

6.1. *Corpuri elastovîscoase*

6.1.1. Utilizarea principiului echivalenţei efectului timpului şi temperaturii constituie o mare simplificare pentru studiul comportării în timp a materialelor elastovîscoase. Pe baza acestui principiu, funcţiile vîscoelastice (module de elasticitate), la o temperatură T, se pot obţine din funcţiile vîscoelastice la o temperatură T_0 printr-o simplă multiplicare a scării timpului. Curba variaţiei în timp a logaritmului modulului de elasticitate la temperatura T se obţine prin translatarea cu log $a(T)$, în lungul scării timpului, a curbei log E — log t trasată pentru temperatura de referinţă T_0, astfel încît:

$$E_T(t) = E_{T_0}(t_0) = E_{T_0}\left[\frac{t}{a(T)}\right],$$

deoarece $t = a(T)\cdot t_0$, în care $a(T)$ este factor de timp.

6.1.2. Pentru unele corpuri elastovîscoase, în vederea atenuării manifestării fluajului, se recurge uneori la adaosuri. Astfel, pentru fluoroplastul-4, care are fluaj accentuat, dacă se utilizează ca material de umplutură grafitul coloidal, are loc o micşorare a efectului fluajului [34].

6.1.3. Cercetări privind frecarea internă a metalelor au permis găsirea unor căi de mărire a rezistenţei la oboseală prin mărirea capacităţii de amortizare. Un sistem oscilant care execută oscilaţii forţate sub influenţa acţiunii unei surse exterioare primeşte de la aceasta o cantitate de energie care se consumă în energie elastică reversibilă de deformare şi energie disipată prin fenomene de frecare internă. Deoarece energia elastică este proporţională cu pătratul deformaţiei, rezultă că deformaţia va fi cu atît mai mică, cu cît energia disipată este mai mare. Prin mărirea disipării de energie se micşorează amplitudinea oscilaţiilor, fapt care reduce pericolul ruperii prin oboseală. Totodată, se micşorează şi zgomotul produs de sistemul oscilant (de exemplu, un organ de maşină), intensitatea sunetului emis fiind proporţională cu pătratul amplitudinii oscilaţiilor [14].

Pe baza acestor considerente s-a încercat mărirea rezistenţei la oboseală a unor oţeluri, prin acoperirea lor pe cale electrolitică cu straturi de metale şi aliaje feromagnetice [14] care au o mare capacitate de amortizare. Această interesantă aplicaţie este urmarea considerării metalelor drept corpuri reologice elastovîscoase.

6.1.4. Materialele elastovîscoase cu proprietăţi de amortizare accentuate sînt larg folosite la izolarea împotriva zgomotelor şi vibraţiilor. În acest scop se construiesc bare şi plăci de tip „sandviş", la care, de exemplu, între două straturi metalice se interpune un strat de material elastovîscos. Atunci cînd elementul respectiv este solicitat la încovoiere, în planul median apar eforturi tangenţiale maxime, iar deformaţiile de lunecare corespunzătoare fac ca o parte din energia vibraţiei să se disipeze sub formă de căldură. Panourile cu circuite imprimate, unele bare din fundaţia unor motoare stabile de mare putere, calupurile de combustibil solid pentru rachete constituie cîteva exemple.

6.1.5. O serie de procese de deformare ce apar în soluri, în asfaltul pavajelor, în materialele de construcţie solicitate dinamic, se studiază cu ajutorul metodelor reologiei. De asemenea, în biomecanică sînt folosite materiale cu proprietăţi

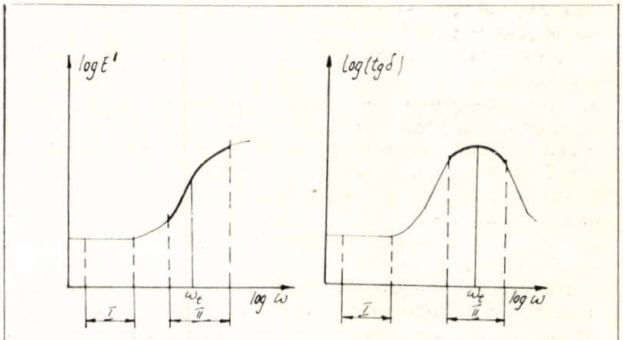


Fig. 11. Dependenţa de pulsaţia ω a modulului de elasticitate dinamic E' şi a factorului de pierderi, tgδ.

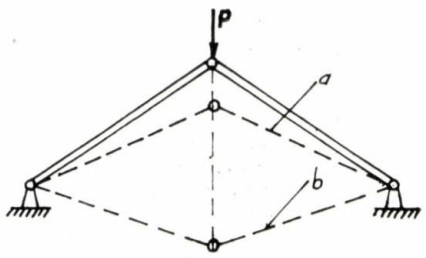


Fig. 12. Structură din două bare articulate, construite dintr-un material elastovîscos, solicitată de o forță constantă *P*.

reologice speciale pentru modelarea proceselor mecanice din organism. Studiul acceleraţiilor la care este supus corpul omenesc în timpul unor procese de lucru, al unor manevre aerospaţiale sau în timpul accidentelor de avion sau de automobil se studiază pe manechine construite din materiale cu proprietăţi reologice speciale, care simulează proprietăţile fizice ale ţesuturilor şi oaselor.

Se studiază compoziţii de betoane amestecate cu latex, care să aibă proprietăţi de amortizare puternice. Folosirea acestora la construcţiile amplasate în zone seismice este încă limitată de fragilitatea lor relativ mai mare decît a betoanelor obişnuite.

În marile metropole, unde liniile de metrou trec în imediata vecinătate a unor clădiri, materialele elastovîscoase sînt folosite fie direct sub şine sau pe planşeele pe care circulă metroul, fie chiar în zidul clădirilor, formînd un rînd de cărămizi vibroabsorbante.

Izolarea aparaturii electronice şi de servocontrol în medii cu nivel ridicat de zgomote şi vibraţii (ca rachetele şi avioanele cu reacţie), fabricarea ambalajelor şi a capitonărilor de protecţie, confecţionarea izolatorilor folosiţi la suspendarea motoarelor, în suspensiile automobilelor, sub formă de carpete sub maşini-unelte etc. sînt numai cîteva domenii în care este necesar un studiu detaliat al răspunsului dinamic al materialelor neelastice, cu proprietăţi puternic dependente de viteza deformaţiei, deci de frecvenţele perturbatoare.

6.1.6. Luarea în consideraţie a factorului timp în ecuaţiile constitutive ale diferitelor materiale permite explicarea multor fenomene ce nu pot fi descrise cu ecuaţiile corpurilor elastice. Fluajul metalelor şi curgerea betoanelor îşi găsesc explicaţia teoretică în cadrul teoriilor elaborate de reologie. Cunoaşterea legilor de variaţie în timp a tasării anumitor terenuri este deosebit de importantă în practică. Necesitatea amplasării unor construcţii în regiunile reci, pe gheaţă, zapadă sau pămînt îngheţat, a impulsionat cercetări ample privind reologia acestora. Mecanica pămînturilor şi geomecanica folosesc metode reologice în studiul propagării undelor de explozie în terenuri de diferite naturi, putînd stabili, pe baza măsurării efectelor acestor fenomene dinamice, modele probabile ale unor soluri necunoscute şi eventuala lor compoziţie.

6.1.7. O serie de fenomene de „instabilitate în timp" pot fi explicate pe baza modelelor reologice. O structură ca cea din figura 12, solicitată de o forţă constantă *P*, se deformează imediat după aplicarea sarcinii, ajungînd în poziţia *a*. Dacă cele două bare articulate sînt executate din materiale elastovîscoase, deformaţia lor va creşte în timp, ele vor continua să se scurteze pînă cînd punctul de aplicare a forţei va trece sub linia reazemelor, [*b* în fig. 12], deci se va pierde stabilitatea. Fenomene similare pot apărea la construcţiile de tipul cupolelor sau al podurilor în arc. Se vorbeşte astfel despre un *flambaj în timp* sub sarcină constantă, la care se calculează un *timp de flambaj*, fenomen neîntîlnit la structurile elastice.

6.2. *Corpuri viscoelastice*

6.2.1. S-a constatat că, la curgerea laminară a două fluide diferite, care în ţevi drepte, în condiţii identice, dau aceleaşi debite, în ţevi curbe dau debite diferite, şi anume: lichidul cu proprietăţi elastice, datorită efectului de tensiune normală, care se manifestă numai în ţevi curbe, curge cu un debit mai mare decît acelaşi fluid, neelastic, la aceeaşi diferenţă de presiune. La curgerea turbulentă, fluidul cu proprietăţi elastice duce la o frecare mai redusă [35]. Aceste efecte se pot obţine pentru orice fluid dacă i se adaugă o anumită substanţă care să-i confere proprietăţi elastice; se realizează astfel curgeri mai economice.

6.2.2. Comportarea reologică a fluidelor vîscoelastice are influenţă şi asupra condiţiilor la limită dinamice. La curgerea polietilenei prin capilare s-a constatat manifestarea fenomenului de „stick-slip", care constă dintr-o succesiune de alunecări şi opriri ale fluidului în contact cu peretele, în raport cu peretele capilarei. Oscilaţiile determinate de acest fenomen, generate de procese de interacţiune între coeziunea internă şi aderenţă la perete, afectează rezistenţa la înaintare a fluidului şi amorseaza fluctuaţii locale ale temperaturii.

La curgerea topiturilor unor polimeri (polietilena, de exemplu) prin capilare, au fost observate particule cu viteza nulă la distanţe relativ mari de peretele capilarei. În partea centrală a curentului, elementele topiturii îşi schimbă continuu viteza, depăşind pe cele vecine sau rămînînd în urma lor. S-a ajuns la concluzia că acest fenomen se datoreşte faptului că, în anumite condiţii, curgerea topiturilor de polimeri se realizează prin elemente reprezentînd asociaţii supramoleculare şi nu prin molecule izolate [36].

Condiţia la limită dinamică, la curgerea fluidelor, poate fi de alunecare la perete sau de aderenţă la perete. În realitate, aderenţa sau alunecarea la perete depinde de natura şi de starea suprafeţei peretelui conductei sau ajutajului, de dimensiunile şi forma moleculelor sau macromoleculelor fluidului [37].

Condiţia de aderenţă a fost confirmată de observaţii directe asupra cîmpului de viteze pentru curgeri variate de fluide nenewtoniene. Condiţia de alunecare poate apărea la două clase diferite, extreme, de fluide. O clasă conţine gazele rarefiate, iar o altă clasă cuprinde fluidele vîscoelastice, cu memorie ce descreşte foarte încet în timp (materiale de tip „fading").

Alunecarea poate avea loc în soluţii de polimer şi în topituri de polimeri [38]. La topiturile de polimeri, alunecarea apare îndeosebi în cazul în care polimerii sînt amestecaţi cu stabilizatori şi lubrifianţi. Alunecarea la perete poate fi utilizată în vederea măririi debitului curgerii, sub efectul aceleiaşi presiuni sau al micşorării energiei mecanice necesare transportului aceluiaşi debit de fluid.

6.2.3. Memoria fluidelor este o proprietate care se manifestă şi prin aşa-numitul efect de intrare. Acesta constă în faptul că profilul de viteză presupus în teoria curgerii Poiseuille nu este atins decît după ce fluidul a parcurs o anumită distanţă în tub, distanţa fiind dependentă de forma intrării în tub, de viteza de forfecare şi de natura fluidului.

Pentru fluide pseudoplastice (care au un profil al vitezelor mai aplatisat decît fluidul newtonian), profilul vitezei se formează relativ mai repede decît pentru fluidul newtonian, ceea ce face ca lungimea porţiunii de intrare pentru fluidul pseudoplastic să fie mai mică decît pentru fluidul newtonian.

Pentru fluide dilatante (care au profilul vitezelor mai alungit decît cel al fluidului newtonian), lungimea porţiunii de intrare este mai mare decît în cazul fluidului newtonian.

6.2.4. Cunoaşterea reogramei fluidului permite, pe baza unor relaţii de calcul adecvate, proiectarea corectă a proceselor, utilajelor şi instalaţiilor în care intervin fluide reologice. Stabilirea dependenţei viscozităţii fluidelor tixotrope sau reopexice de timpul de acţiune este deosebit de importantă în cazul în care asemenea fluide străbat trasee lungi sau sînt supuse timp îndelungat unor procese de amestecare.

Curgerea asociaţiilor supramoleculare în cazul polimerilor şi viteza lor diferită de forfecare pe secţiunea canalului duc la neomogenitate în mărimea şi, în parte, în orientarea deformaţiilor remanente în produsul finit.

Proiectarea ajutajelor şi stabilirea consumului de energie la curgerea forţată a fluidelor vîscoelastice nu se poate face decît pe baza cunoaşterii comportării reologice a acestora. La prelucrarea polimerilor, întrucît timpul de relaxare este în general mai mare decît timpul de deplasare prin ajutaj, topitura deformată fiind foarte repede răcită, deformaţiile elastice existente în material în momentul solidificării nu se mai pot relaxa, fapt care generează anizotropia caracteristicilor fizice ale produselor. De exemplu, pentru un anumit sort de polietilenă sînt necesare 104 s pînă ce tensiunile relaxează la 10%; 405 s pînă la 1% şi 1000 s pînă la 0,1%.

6.2.5. *a*. Efectul tensiunilor normale în cazul proceselor de extrudere a materialelor plastice are drept consecinţă umflarea produsului la ieşirea din filieră, ceea ce face ca dimensiunile profilului extrudat să nu poată fi determinate în prealabil

dacă nu se cunoaşte elasticitatea topiturii. Calculul presiunii de extrudere pentru ajutajele scurte utilizate în practică, fără luarea în consideraţie a energiei elastice de deformare a topiturii, are drept consecinţă erori care pot atinge 100% şi mai mult. Neglijarea efectului de intrare măreşte şi mai mult această eroare.

b. Efectul de umflare la ieşirea topiturilor de material plastic din filieră este utilizat pentru realizarea unei anizotropii dirijate; se efectuează solicitarea uniaxială a firelor sau biaxială a foliilor. Cu cît este mai mare umflarea la ieşirea din filieră, cu atît este mai mică orientarea macromoleculelor. Prin tragere, se realizează orientarea unidirecţională sau plană a macromoleculelor, ceea ce determină o anizotropie dirijată; aceasta influenţează caracteristicile mecanice ale produsului. Viteza de tragere şi efortul unitar corespunzător tragerii se pot corela prin intermediul viscozităţii longitudinale.

c. Efectul de tensiune normală sau efectul Weissenberg este, de asemenea, utilizat la extruderea materialelor plastice; acest efect constituie principiul de funcţionare a maşinii de extrudere cu discuri [39]. Materialul aflat între rotor şi stator este supus forfecării simple (fig. 13). Datorită proprietăţii de elasticitate a materialelor plastice, apar eforturi unitare normale radiale, care acţionează de la periferia discului către centrul acestuia. Din acest motiv, în centrul discului se generează o stare de eforturi unitare, care are drept consecinţă extruderea sub presiune a topiturii termoplastice prin filieră.

Extruderul cu discuri este uneori utilizat şi ca preplastificator la maşinile de injecţie a materialelor plastice.

6.2.6. În procesele de injectare a materialelor plastice, materialul ajuns în matriţă este răcit. Materialul, în contact direct cu suprafaţa matriţei, se răceşte mai repede decît cel depărtat de aceasta, datorită şi conductivităţii termice slabe a polimerilor, ceea ce face ca în interiorul piesei injectate o parte din tensiunile elastice să relaxeze înaintea începerii solidificării. Datorită duratei diferite a solidificării straturilor succesive ale materialului piesei, valoarea eforturilor unitare remanente în aceste straturi este diferită, ceea ce duce la anizotropia caracteristicilor fizice pe grosimea piesei. Anizotropia este cu atît mai accentuată cu cît grosimea peretelui piesei este mai mare. Anizotropia eforturilor unitare din perioada răcirii piesei poate determina, în anumite condiţii, fisurarea acesteia.

7. Concluzii

Dezvoltarea impresionantă a cercetărilor teoretice şi experimentale de reologie din ultimul deceniu impune, în viitorul apropiat, eforturi în vederea analizării critice şi a sistematizării rezultatelor obţinute. Din numărul imens de cercetări trebuie reţinută chintesenţa; pe baza acesteia urmează să se stabilească direcţiile de cercetare care au cea mai mare probabilitate să genereze rezultate utile sau să ofere perspective noi în domeniul cunoaşterii. Sînt necesare, de exemplu: relaţii precise care să permită evaluarea presiunii de pe direcţia curgerii în funcţie de presiunea măsurată la perete, relaţii care să ţină seama şi de disiparea energiei sub formă de căldură de frecare; relaţii care să exprime legătura dintre efortul unitar normal generat în cursul curgerii de forfecare şi valoarea efortului unitar de forfecare „consumat" pentru generarea lui etc.

Multiplele efecte, consecinţe şi aplicaţii ale reologiei, dintre care aici au fost enumerate numai unele, atestă importanţa şi viitorul acestei ştiinţe. Tehnica viitorului (precum şi cea prezentă, în mare măsură) va apela din plin la rezultatele reologiei. Proiectarea şi construcţia cu materialele noi, care se impun tot mai mult în tehnică, nu se vor putea face în condiţii optime fără a avea relaţii adecvate comportării lor reologice. Desfăşurarea proceselor fizico-chimice din industrie

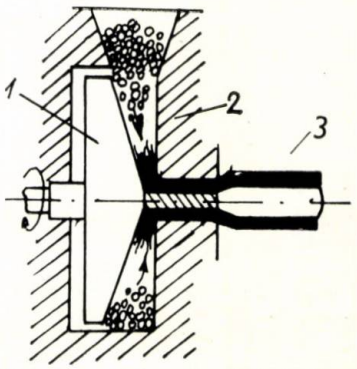


Fig. 13. Extruder cu discuri utilizînd efectul de tensiune normală care apare la topiturile din material termoplastic, vîscoelastice:
1 — rotor; *2* — stator; 3 — produs.

nu poate avea loc în condiţii de optim economic fără a considera comportarea reologică a substanţelor vehiculate prin instalaţii. Dezvoltarea unor tehnici chirurgicale, testarea efectului unor medicamente etc. pot depinde într-o oarecare măsură de unele rezultate ale reologiei.

Importanţa cunoaşterii comportării materiei la solicitări exterioare de natură diferită (mecanică, electrică, termică, magnetică etc.), faptul că viscozitatea şi elasticitatea influenţează răspunsul materialului indiferent de natura solicitării exterioare, recomandă reologia ca pe o ştiinţă de sine stătătoare. Reologia, sau preocuparea pentru comportarea fizică a materiei, ştiinţă de perspectivă, poate fi încă de pe acum considerată ca un important capitol al fizicii.

Bibliografie

15. Rivlin, R. S., J. Appl. Physics, **18**, 1947, p. 444.
16. Lodge, A. S., Rheologica Acta, **1**, 1958, p. 158.
17. Jinescu, V. V., Mat. plastice, **8**, nr. 10, 1971, p. 511; nr. 12, 1971 p. 645. **9**, nr. 2, 1972, p. 65.
18. Popov, V. I., Mehanika Polimerov, nr. 1, 1970, p. 126.
19. Vinogradov, G. V., Friedman, M. L. şi Malkin, A. Ia., Rheol. Acta., **9**, 1970, p. 323.
20. Vinogradov, G. V., Malkin, A. Ia. şi Leonov, A. I., Kolloid Z., **191**, 1963, p. 25.
21. Reiner, M., Rheologhia, Izd. Nauka, Moskva, 1965, p. 164.
22. Haynes, R. H., Am. J. Physiol., **198**, 1960, p. 1193.
23. Razumovskaia, I. V., Kovabelinicov, I. V., Bartenev, G. M. şi Panferov, K. V., Mehanika polimerov, nr. 4, 1969, p. 629.
24. Vinogradov, G. V. Macromolecular Chemistry, **8**, 1973, p. 413.
25. Jinescu, V. V., Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.S.R., **21**, nr. 8, 1973, p. 945.
26. Kingery, W. D., „Ice and snow", M.I.T. Press, Cambridge, 1963.
27. Mellor, M. Applied Mechanics Review, **19**, nr. 5, 1966, p. 379.
28. Fukada, E. şi Kaibara, M., Int. Chem. Eng., **8**, 1968, p. 746.
29. Niediek, E. A., „Untersuchungen zur Ermittlung optimaler Verfahren für die Herstellung von Schokolademassen", Dissertation von der Fakultät für Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe", 1968.
30. Jinescu, V. V., Revista de Chimie, **22**, nr. 8, 1971, p. 481.
31. Mistry, D. B. şi Warburton, B., Rheol. Acta, **10**, 1971, p. 106.
32. Williams, M. C. şi Byron Bird, R., Amer. Inst. Chem. Engineers, J., **8**, 1962, p. 378.
33. Mercier, J. P., Revue Generale des Caoutchoucs et Plastiques, **50**, nr. 6, 1973, p. 521.
34. Ganz, S. S. şi Parhomenko, V. D., Plast. massî, nr. 11, 1964, p. 37.
35. Walters, K. şi Barnes, H. A., Nature, **216**, 1967, p. 366.
36. Smelkov, R. E., Petriaev, V. V. şi Senicikina, I. I., Plast. massî, nr. 1, 1966, p. 32.
37. Jinescu, V. V., Materiale Plastice, **9**, nr. 5, 1972, p. 241.
38. Semyonov, V., Kunststoffe, **56**, 1966, p. 163.
39. Gerhard, F. H., Kunststofftechnik, **8**, nr. 12, 1968, p. 2.

▲ ▲ ▲

ZAIRA MURGU
EMANOIL TVARDOCHLIB
DUMITRU MURGU

Posibilitatea de înlocuire a diafragmelor de măsurare a debitelor prin tuburi Venturi

D. C. 681. 121.

On the basis of some results obtained in the research of flow ratio measurements the authors show the possibility of replacement of the diaphragms for flow ratio measurement by venturi tubes.
The advantage of the flow ratio measurements is also shown getting by this way some better economical characteristics by replacement in diferent working conditions the diaphragm by venturi tube.

Unul dintre procedeele cunoscute de măsurare a debitelor este măsurarea lor după căderea de presiune din dispozitivul de laminare [1]. Acest dispozitiv creează o îngustare locală în conductă, din care cauză, în secțiunea respectivă, față de secțiunea anterioară a conductei, are loc o creștere a vitezei și, deci, a energiei cinetice a fluidului, ceea ce provoacă o scădere a energiei potențiale, presiunea statică în secțiunea îngustată devenind mai mică. Căderea de presiune ce apare astfel servește la măsurarea debitului, stabilit prin calcul ca o funcție de căderea de presiune rezultată:

$$Q = F(\Delta p).$$

Dispozitivele de laminare cunoscute și diagramele presiunii corespunzătoare sînt schematizate în figura 1.

Dintre aceste dispozitive, cel mai simplu și cel mai răspîndit este diafragma, care conduce la măsurători suficient de precise pentru practică. Asupra sa s-au efectuat studii multilaterale, care au dus la normalizarea ei fără etalonare prealabilă pentru conducte cu diametrul $D < 50$ mm, cînd $0{,}05 \leqslant s_0/s_1 = m \leqslant 0{,}7$. Principalul dezavantaj al diafragmei îl constituie, însă, pierderea mare de presiune remanentă pe care o introduce, pierdere ce poate ajunge la $\delta p = 90$. $\Delta p\%$ [2]. Aceasta reprezintă un consum suplimentar de energie, deoarece stația de pompare sau de compresoare ce produce presiunea fluidului trebuie să asigure peste presiunea cerută de instalațiile de lucru și căderea de presiune necesară în punctele de măsurare.

Pentru a înlătura acest dezavantaj economic, se pot folosi tuburi Venturi, care, după cum se vede din figura 1, asigură cea mai mică pierdere de presiune remanentă. Energia potențială care se transformă în energie cinetică este recuperată în cea mai mare parte pe porțiunea conică a acestor tuburi, în timp ce la diafragme și ajutaje această energie se pierde în turbioane, transformîndu-se parțial în căldură.

În industria fibrelor sintetice apare frecvent necesitatea măsurării debitelor la fluidele în lucru, iar pentru obținerea unor indici economici ai utilităților avantajoși, este recomandabilă utilizarea unor dis-

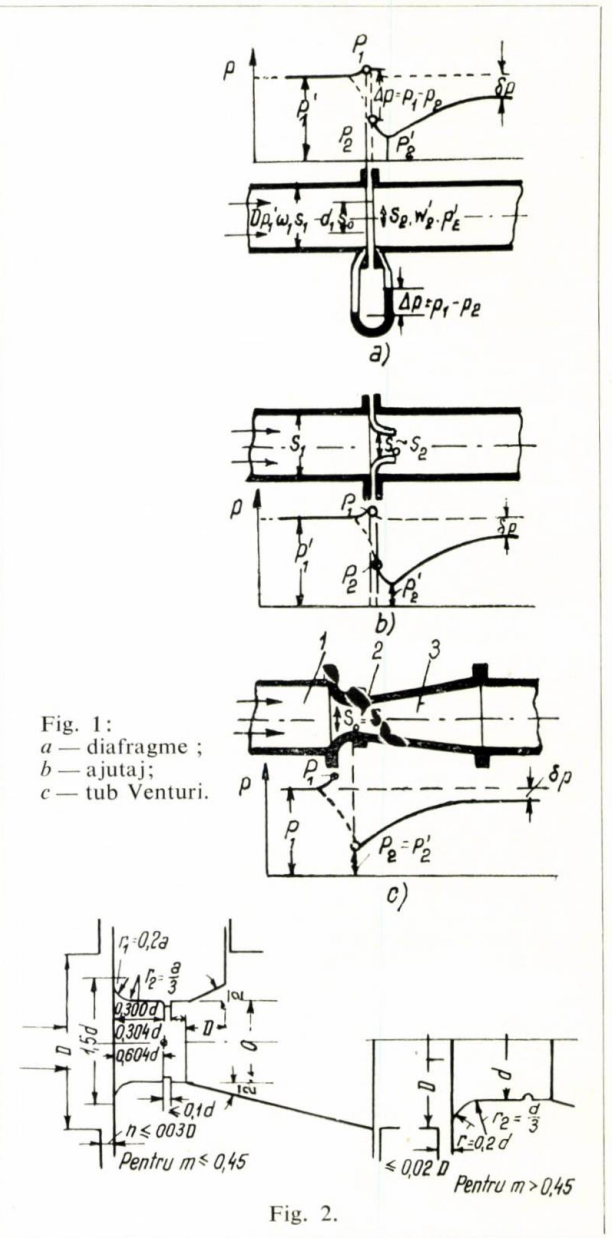


Fig. 1:
a — diafragme ;
b — ajutaj;
c — tub Venturi.

Fig. 2.

pozitive de măsurare ce duc la pierderi cît mai mici.

Avînd în vedere cele semnalate, în cele ce urmează vor fi arătate condiţiile ce trebuie îndeplinite şi diferenţele obţinute la înlocuirea diafragmelor cu tuburi Venturi, în condiţii de exploatare.

1. Date constructive pentru tuburi Venturi

Tubul Venturi este format dintr-o parte convergentă analogă ajutajului, urmat de o parte cilindrică scurtă şi dintr-o parte divergentă numită difuzor. Tuburile Venturi scurte (fig. 2, partea de jos) introduc o pierdere de presiune mai mare decît tuburile Venturi obişnuite (fig. 2, partea de sus). Din literatură rezultă că tuburile Venturi pot fi utilizate fără o etalonare prealabilă pentru diametrul conductei $D \leqslant 50$ mm, cînd $0{,}05 \leqslant m \leqslant 0{,}6$, iar diametrul orificiului tubului este de 20 mm-situaţie întîlnită des în exploatare. În figura 2 sînt indicate principalele dimensiuni ale tubului; date detaliate constructive se găsesc în literatură [3—8]. Se remarcă următoarele:

Lungimea părţii de intrare trebuie să fie: $l = (0{,}2—0{,}4).d$. Prelevarea presiunilor p_1 şi p_2 trebuie să se facă prin camere inelare; trebuie să existe un număr de 6 orificii de comunicare cu interiorul tubului, pentru prelevarea presiunii p_2, iar diametrul lor să nu fie mai mare de $0{,}1.d$ şi mai mic de 8 mm. Pentru presiunea p_1, camera inelară comunică cu interiorul tubului prin nişte fante inelare sau printr-un grup de orificii; lăţimea fantei inelare trebuie să fie de cel puţin 2 mm, iar diametrul orificiului să nu fie mai mare de $0{,}03\ D$ şi mai mic de 3 mm.

Abaterea diametrului părţii cilindrice a tubului faţă de cota normală nu trebuie să depăşească (la $m \geqslant 0{,}45$) $\pm\ 0{,}005.d$ şi $0{,}001.d$ (la $m \leqslant 0{,}45$).

O condiţie, pentru o măsurare corectă, o constituie rugozitatea redusă a suprafeţei dispozitivului de laminare. În cazul tubului Venturi, este suficient ca difuzorul să fie îngrijit prelucrat sau turnat; pentru tubul de tip scurt este, însă, necesară clasa de prelucrarea a 6-a. Materialele utilizate pentru confecţionarea tuburilor Venturi sînt oţelurile aliate, dar se poate folosi şi fonta antiacidă.

În ţara noastră se construiesc tuburi Venturi pentru gama de presiune de 10—100 kgf/cm² şi $D = 2''—16''$ sub denumirea de dispozitiv de strangulare cu tronson. Dezavantajele tuburilor Venturi constau în faptul că ele sînt ancombrante, iar costurile lor de fabricaţie sînt relativ mari.

2. Date de calcul

Ecuaţiile de bază pentru determinarea debitului cu ajutorul tuburilor Venturi sînt aceleaşi ca în cazul diafragmei: ceea ce diferă sînt coeficienţii ce intervin şi care se determină experimental, diferit pentru fiecare tip de dispozitiv de măsurare.

După cum se arată în [8], pornind de la ecuaţia lui Bernulli, ţinînd seamă de ecuaţia curgerii şi de legea continuităţii pentru lichide incompresibile şi luînd în consideraţie contracţia jetului datorită dispozitivului de laminare, se ajunge la expresia vitezei după dispozitiv; raportînd apoi această relaţie la volumul de lichid scurs şi introducînd factorii de corecţie pentru condiţia gazelor reale, se determină în final debitul. Astfel, debitul volumetric este dat de relaţia:

$$Q_v = 1{,}252 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha \cdot \varepsilon \cdot K_1 \cdot d_1^2 \cdot \sqrt{\Delta p/\gamma}\ (\mathrm{m^3/h}), \qquad (1)$$

iar debitul masic, de relaţia:

$$Q_g = 1{,}252 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha \cdot \varepsilon \cdot K_1 \cdot d_1^2 \cdot \sqrt{\Delta p \cdot \gamma}\ (\mathrm{kgf/h}). \qquad (2)$$

Debitul în condiţii normale se determină astfel:

$$Q_N = Q_g/\gamma_N = Q_v \cdot p_1 T_N / T_1 p_N \cdot K, \qquad (3)$$

iar greutatea specifică a fluidului în condiţii de lucru devine:

$$\gamma = \gamma_N \cdot p_1 T_N / T_1 p_N \cdot K. \qquad (4)$$

În plus, după cum se arată în [3], condiţiile generale cerute pentru dispozitive de strangulare sînt:

$$Q_{g\min}/Q_{g\max} \leqslant 3{,}3 \quad \text{sau} \quad \Delta p_{\max}/\Delta p_{\min} \leqslant 10.$$

Diametrul orificiului se stabileşte astfel:

$$d_t = D \cdot \sqrt{m} \quad \text{şi} \quad d = d_t/\sqrt{1 + 2 \cdot \alpha_t\,(t_1 - 20^\circ\mathrm{C})}.$$

Relaţiile ce dau debitul conţin coeficientul de debit α, care, la rîndul său, depinde de coeficientul de contracţie μ şi de coeficientul de viteză ξ; el este dat de expresia:

$$\alpha = \mu \cdot \xi/\sqrt{1 - \mu^2 \cdot \xi^2}. \qquad (5)$$

Aceşti coeficienţi nu pot să fie determinaţi în mod independent şi sînt funcţie de factorii cei mai diverşi, şi anume; calitatea suprafeţelor, frecări, poziţia prizelor de presiune, repartiţia vitezelor, forma muchiilor etc.

Pînă la urmă se constată că se obţine coeficientul de debit α funcţie de caracteristica de curgere, iar în cazul conductelor închise practic el este funcţie de numărul lui Reynolds. Deasupra unei anumite valori-limită a numărului lui Reynolds, frontiera de invarianţă α rămîne constantă.

Pentru calculul dispozitivului de laminare se porneşte de la stabilirea produsului $m\alpha$, pe baza unei valori estimative a lui ε; produsul $m\alpha$ este dat de relaţia:

$$m\alpha = \frac{Q_{v\max}}{1{,}252 \cdot 10^{-2} \cdot \varepsilon \cdot D_t^2 \sqrt{\Delta p_{\max}/\gamma}} = \frac{Q_{g\max}}{1{,}252 \cdot 10^{-2} \cdot \varepsilon \cdot D_t^2 \sqrt{\gamma \cdot \Delta p_{\max}}} \qquad (6)$$

Datorită faptului că la tuburi Venturi secţiunea minimă poate fi considerată practic egală cu secţiunea părţii cilindrice, factorul de corecţie pentru destindere se poate calcula cu relaţia:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1 - m^2}{1 - m^2\,(p_2/p_1)^{2/\varkappa}}} \times \sqrt{\frac{p_1 \cdot \varkappa}{(p_1 - p_2)\,(\varkappa - 1)}} \cdot \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{2/\varkappa} - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\varkappa+1)/\varkappa}\right].$$

Influenţa lui ε este cu atît mai mare cu cît este mai mare căderea de presiune absolută din faţa orificiului de strangulare.

În cazul tubului Venturi, coeficientul de debit se stabileşte cu relaţia:

$$\alpha = \alpha_{in} \cdot a_1 \cdot a_2,$$

mărimi ce se determină după graficele din figura 3. Atunci cînd se cunoaşte produsul $m\alpha$, mărimile m şi α se determină pe baza graficului din figura 4. Dacă valoarea lui α este mai mare decît limita de toleranţă, nu mai este necesar un adaos pentru rugozitatea conductei, iar valoarea sa rămîne definitivă. În caz contrar se impune o corecţie.

Erorile ce se efectuează la măsurarea debitului cu tuburi Venturi se stabilesc după indicaţiile date în [3]. Deoarece măsurarea debitului necesită un număr de măsurări indirecte, se stabileşte pentru fiecare mărime măsurată eroarea relativă medie pătratică, iar eroarea relativă medie pătratică a debitului este:

$$\sigma_Q\,\% = \sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_\varepsilon^2 + \sigma_{k_1}^2 + \frac{1}{4}\cdot\sigma_{\Delta p}^2 + \frac{1}{4}\cdot\sigma_\gamma^2}.$$

unde σ_α este dat în funcţie de m şi Re şi poate ajunge pînă la 2,4%; $\sigma_\varepsilon = \pm 1$. Celelalte erori depind de aparatele de măsură. Dacă se determină γ din tabele, în funcţie de presiune şi temperatură, eroarea sa medie pătratică va depinde de erorile ce se fac la măsurarea presiunii şi temperaturii.

3. Exemplu

Pentru a se ilustra avantajul economic al înlocuirii diafragmelor prin tuburi Venturi, s-au luat nouă cazuri reale pentru care s-au cunoscut datele privind presiunea, temperatura, debitul şi diafragmele de lucru, date prezentate în tabela 1. În figura 5 se dă graficul ce reprezintă pierderea de presiune în procente din căderea de presiune Δp, pierdere determinată experimental pentru diferite valori ale lui m şi diferite dispozitive de laminare. Prin intermediul acestui grafic şi ţinînd seama de valorile date în

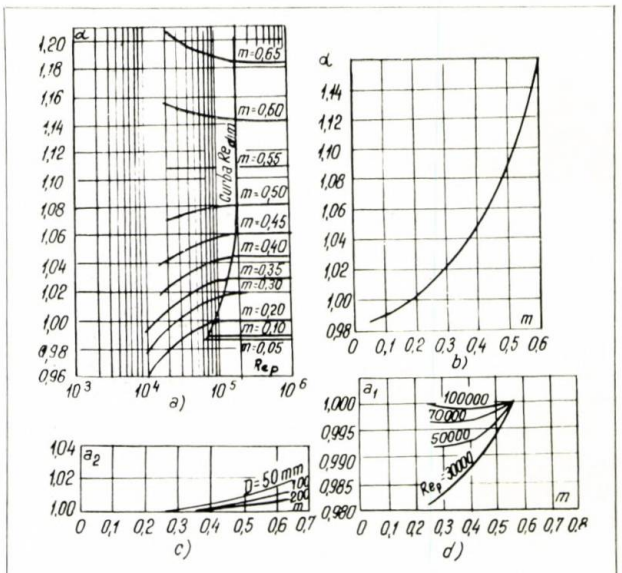


Fig. 3.

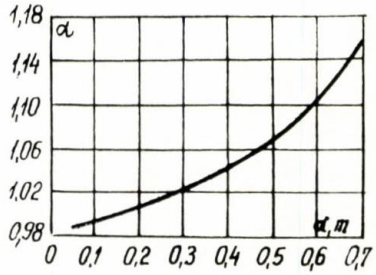


Fig. 4.

tabela 1, a fost determinată pierderea de presiune remanentă procentuală în cazul diafragmelor $(\delta p/\Delta p)_D\%$, valorile fiind date în tabela 2. În conti-

Tabela 1

Diafragma	P_s, kgf/cm²	t, °C	Q_1, m³/h	Q_{max}, Nm³/g	D_i, mm	m_i, d²/D²	$\frac{\alpha}{D}$	$\frac{d}{D}$	ε	k_1
1	2	30	1629	5000	200	0,263	0,631	102,4	0,988	1
2	2	30	8149	25000	509	0,208	0,616	232,1	0,988	1
3	2,3	32	11450	33000	508	0,155	0,608	199,5	0,99	1
4	2	30	95,3	251,2	75	0,1	0,605	23,7	0,992	1
5	2,3	30	345,4	1000	100	0,24	0,63	49	0,98	1
6	2	30	3020	7943	350	0,155	0,607	138,25	0,98	1
7	2	30	4900	12000	501	0,43	0,687	34,09	0,98	1
8	2	30	758	1995	156	0,191	0,618	68,16	0,992	1
9	2	30	4550	12000	305	0,284	0,632	168,7	0,992	1

Tabela 2

Locul de măsurare	Δp mm apă	$(\delta p/\Delta p)_D\%$	$(\delta p/\Delta p)_{TV}\%$	$(\delta p)_D/(\delta p)_{TV}$	ξ_D	ξ_{TV}	$\frac{m_2}{TV}$	$\frac{d_t}{TV}$	$\frac{\alpha}{TV}$
1	1603	70	10	7,3	0,98	0,466	0,158	79	0,995
2	1603	76,5	12	6,35	1	0,496	0,129	183	0,993
3	5450	84,5	15	5,65	1,09	0,505	0,095	157	0,986
4	1727	90	17	5,3	1,16	0,526	0,061	19	0,986
5	1360	73	11	9,05	0,889	0,477	0,162	39	0,994
6	1600	8,4	14	6	1,09	0,505	0,095	108	0,986
7	1603	65	10	6,5	0,82	0,455	0,195	135	1,001
8	1600	79	12	5,65	1,01	0,498	0,118	53,7	1
9	1600	67	10	6,75	0,837	0,458	0,18	135	1,001

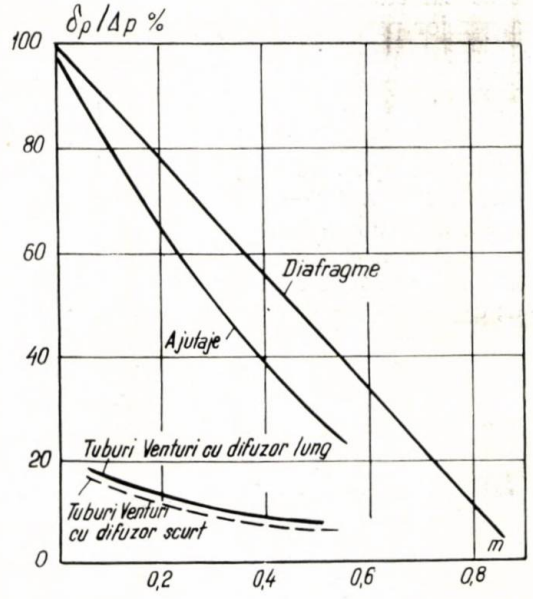


Fig. 5.

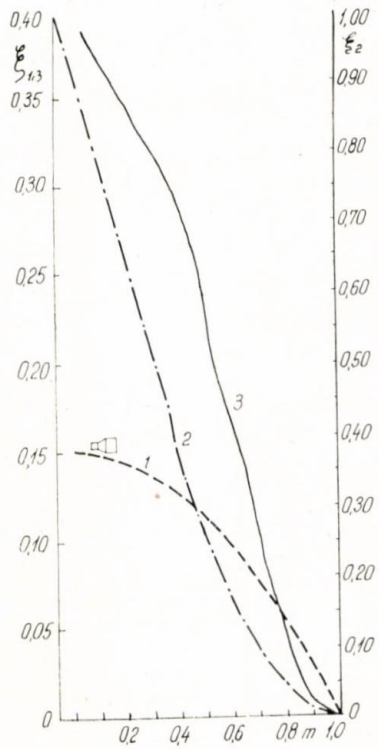


Fig. 6.

nuare, cunoscînd parametrii de lucru s-au stabilit, în aceleași cazuri, valorile lui α și m, după nomogramele din figurile 3 și 4, obținute pentru tuburi Venturi (tabela 2).

Tot în tabela 2 se dă pierderea de presiune procentuală în cazul tuburilor Venturi $(\delta p/\Delta p)_{TV}$ stabilită cu ajutorul datelor din figura 5. S-a mai calculat raportul $(\delta p)_D/(\delta p)_{TV}$, a cărui valoare a rezultat mărită. Pentru exemplele luate, s-a calculat în cazul tuburilor Venturi și căderea de presiune, atunci cînd α și m rămîn aceleași ca pentru diafragme; în acest caz, căderea de presiune este de 6—7 ori mai mică decît la diafragme. Deoarece în calcule s-a luat valoarea medie, $\varepsilon = 1$, și nu valori pînă la $\varepsilon = 0{,}96$, așa după cum rezultă din nomograma dată în [3], s-a ajuns la valori ceva mai mari pentru α și m decît în realitate; deci, δp_{TV} este limita maximă a pierderii de presiune în cazurile studiate.

Căderea de presiune care se calculează la trecerea unui fluid printr-o conductă cuprinde doi termeni: primul se datorește frecării fluidului de-a lungul conductei, iar cel de-al doilea se datorește rugozității locale (coturi, schimbări de diametru etc). În cazul înlocuirii diafragmelor prin tuburi Venturi, la calculul căderii de presiune pe conductă se modifică numai coeficienții rezistențelor locale în punctele de măsură, restul parametrilor păstrîndu-se neschimbați. Cu ajutorul datelor din [9] s-a trasat graficul din figura 6. Prin intermediul acestor curbe se determină, pentru exemplele luate în funcție de m, coeficienții rezistențelor locale: pentru diafragme ξ_D — sumînd ordonatele curbelor *1* și *3* și pentru tub Venturi ξ_{TV} — sumînd ordonatele curbelor *2* și *3*. Valorile obținute astfel și cuprinse în tabela 2 arată că $\xi_D = 2.\xi_{TV}$.

Pornind de la valorile din tabela 2, în figura 7 se ilustrează, comparativ, diferența dintre pierderile de presiune obținute la înlocuirea diafragmelor cu tuburi Venturi.

Pentru a se vedea ce economie se poate realiza, s-a considerat numai cazul diafragmei nr. 3, unde $\delta p_D = 84{,}5\%$ și $\delta p_{TV} = 15\%$. Debitul maxim este 33 000 m³N/h și $\Delta p_{max} = 400$ mm Hg. Pentru debitul de lucru a rezultat următoarea presiune de lucru: $\Delta p_1 = \Delta p_{max}\,(Q_1/Q_{max}) = 400\ (108\,00/33\,000)^2 = 42{,}5$ mm Hg = 580 mm apă.

Pentru această cădere de presiune, ținînd seama de căderile de presiune procentuale arătate, au rezultat următoarele pierderi de presiune:

$$\delta p_D = 84{,}5 \cdot 580/100 = 490 \text{ mm apă};$$

$$\delta p_{TV} = 15 \cdot 580/100 = 87 \text{ mm apă};$$

$$\delta p_D - \delta p_{TV} = 403 \text{ mm apă}$$

Energia necesară pentru acoperirea acestei diferențe de pierdere de presiune este următoarea:

$$A\ (\text{kWh}) = \frac{Q(\text{m}^3/\text{h}) \cdot t(\text{h}) \cdot (\delta p_D - \delta p_{VT})\,(\text{at}) \cdot 10^4}{\eta_m \cdot \eta_c \cdot \eta_t \cdot 102} =$$

$$= 17{,}2 \cdot 10^4\ (\text{kWh}).$$

Pentru un preț de 0,3 lei/kWh, rezultă că anual pentru acest loc de măsurare se realizează o economie de $0{,}3.17{,}2.10^4 = 51\,600$ lei.

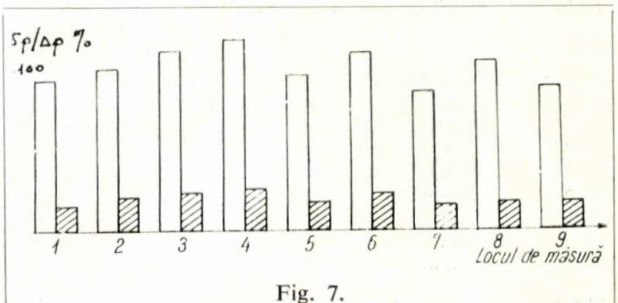


Fig. 7.

4. Concluzii

1. La înlocuirea diafragmelor cu tuburi Venturi, pierderea de presiune scade în mare măsură; pentru exemplele analizate, această scădere a fost de 6—7 ori, iar coeficientul rezistenţelor locale a scăzut de circa două ori.

2. În general, erorile de măsurare a debitului cu tuburi Venturi, atunci cînd se utilizează manometru diferenţial, sînt de circa 2%. Dacă în locul diafragmelor se montează tuburi Venturi, se constată că pentru aceeaşi cădere de presiune se obţin măsurări mai precise cu tuburi Venturi; pentru aceleaşi condiţii de strangulare se obţin rezultate mai slabe cu tuburi Venturi.

Anexă

În lucrare s-au mai utilizat următoarele notaţii ce n-au fost specificate: p_1 — presiunea în secţiunea dinaintea dispozitivului de strangulare; p_2 — presiunea în secţiunea de după dispozitiv; $m = s_0/s_1 = (d/D)^2$ — raportul secţiunilor; α_t — coeficientul de dilatare termică a materialului dispozitivului de strangulare; d — diametrul orificiului dispozitivului de strangulare la 20°C şi d_t — la temperatura de lucru; K_1 — coeficient ce caracterizează abaterea gazului real de la legea gazelor perfecte, după graficele din [3]; Δp_{max} — căderea de presiune maximă ce corespunde raportului-limită superior al scării aparatelor; Δp_{min} şi Q_{min} — căderea de presiune minimă şi debitul minim; δp_D — căderea de presiune în condiţii de lucru cu diafragmă; δp_{TV} — în condiţii de lucru cu tubul Venturi; $Re = w.D/\gamma$ — numărul lui Reynolds; w — viteza medie a fluidului; σ_x — erorile medii pătratice ale diferitelor mărimi măsurate direct; χ — indicele politropic $t = 7\,200$; h — numărul de ore lucrate anual; α_{in} — coeficientul de debit iniţial; a_1 — factor de corecţie pentru viscozitate; a_2 — factorul de corecţie pentru rugozitate.

Bibliografie

1. Popescu, P. şi Mihordea, P., Măsurarea debitului în tehnică Ed. tehnică, Bucureşti, 1969.
2. Giuglea, I. şi Olariu, D., Măsurarea debitelor cu ajutorul diafragmelor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.
3. Preobrajenski, V. P., Măsurări şi aparate de măsurat termotehnice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1960.
4. * * * Instrucţiunea 188-62 pentru măsurarea debitelor cu ajutorul diafragmelor, ajutajelor şi tuburilor Venturi, Ed. de stat pentru imprimate şi publicaţii, 1965.
5. * * * Instrucţiunea TEGLO-1952.
6. * * * Instrucţiunea ISO R 41-1967.
7. * * * STAS 7347-70.
8. Tölle, H., Măsurări în instalaţiile termice, Ed. tehnică Bucureşti, 1972.
9. Rietschel, M. şi Reiss, W., Tehnica încălzirii şi ventilării, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.

▲ ▲ ▲

recenzie

S. HOLLY, P. SOHÁR, „Absortion Spectra in the Infrared Region. Theoretical and Practical Introduction" **„Spectrele de absorbţie în infraroşu. Introducere teoretică şi practică"**, editată de L. Láng, W. H. Prichard, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.

Lucrarea autorilor S. Holly şi P. Sohár pune la dispoziţia cititorilor un material deosebit de util în ceea ce priveşte teoria şi practica spectroscopiei în infraroşu. Astfel, cartea „Absorbtion Spectra in the Infrared Region, Theoretical and Practical Introduction" este împărţită în trei capitole, şi anume: introducere teoretică, frecvenţele în infraroşu caracteristice diverselor legături sau grupe de atomi şi cîteva probleme legate de aparatură şi de tehnica de lucru. În acest fel, lucrarea atinge principalele probleme legate de spectroscopia în infraroşu, fără a avea pretenţia unui studiu exhaustiv al acestora.

Capitolul de introducere teoretică prezintă fundamentele teoretice ale spectroscopiei în infraroşu numai în limitele strict necesare activităţii practice. Accentul în acest capitol este pus pe studiul vibraţiilor normale ale moleculelor şi pe explicarea teoretică a frecvenţelor caracteristice diverselor legături sau grupe de atomi. Considerentele teoretice sînt ilustrate prin discutarea simetriei şi vibraţiilor unor molecule simple, cum ar fi: H_2O, CO_2, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, C_2H_4, C_2H_2, HCOOH, NH_3, CH_4, C_6H_6.

Primul capitol nu ridică probleme legate de studiul vibraţiilor pe baza mecanicii cuantice. De asemenea nu se ocupă în detaliu de problema rotaţiei moleculelor şi de influenţa acesteia asupra spectrelor în infraroşu.

Capitolul al doilea al lucrării constituie partea cea mai dezvoltată şi, în acelaşi, timp, cea mai utilă a lucrării. Se discută aici frecvenţele caracteristice ale diferitelor legături şi grupe, pentru diverse clase de substanţe. Menţionăm printre clasele de substanţe organice studiate: hidrocarburile saturate, hidrocarburile nesaturate, hidrocarburile aromatice, combinaţiile hidroxilice, aminele şi iminele, combinaţiile carbonilice şi carboxilice, nitroderivaţii, nitrozoderivaţii, nitrilii, compuşii diazoici, derivaţii halogenaţi, compuşii cu bor, siliciu, heterociclii cu N, S, O etc.

Tot în capitolul al doilea sînt studiate diverse efecte legate de lărgirea benzilor de absorbţie ca urmare a asocierii moleculelor la compuşii hidroxilici, carboxilici etc.

În cadrul fiecărei clase de substanţe studiate se prezintă în detaliu corelarea structurii substanţei cu spectrul în infraroşu al acesteia. Astfel, de exemplu, în studiul spectrelor esterilor sînt prezentate separat spectrele esterilor saturaţi, ale esterilor vinilici, enolici sau fenolici.

Capitolul doi se încheie cu un paragraf privind spectrele de absorbţie în infraroşu ale compuşilor anorganici.

În capitolul ultim al lucrării, sînt prezentate diverse tipuri de echipament întîlnite în practica spectroscopiei în infraroşu, indicîndu-se schemele de principiu ale acestora şi modul lor de funcţionare.

De asemenea sînt indicate unele tehnici experimentale pentru studiul substanţelor în diverse stări de agregare, gazoasă, lichidă sau solidă.

Capitolul trei indică şi cîteva metode de calibrare a aparaturii şi se încheie cu un paragraf privind prelucrarea informaţiilor în spectroscopia de absorbţie în infraroşu.

De-a lungul lucrării sînt indicate diverse trimiteri bibliografice pentru studii mai detaliate ale unor probleme menţionate în lucrare, dar care depăşesc cadrul acesteia.

Prezentul volum urmează a fi completat cu o serie de lucrări ce vor apărea în aceeaşi editură sub titlul: „Absorbtion Spectra in the Infrared Region", în care vor fi studiate în detaliu spectrele în infraroşu (4000—400 cm^{-1}) a cîte 300 compuşi pentru fiecare volum. Această serie va constitui un atlas de spectre pentru diverse substanţe, indicîndu-se la fiecare şi cîteva date fizice ale acestora, cum ar fi punctele de topire şi fierbere (descompunere), formulele structurale etc.

NICULAE ENESCU

Site și transportoare bimasice acționate inerțial

D.C. 621. 92: 621. 86

The paper compares the working regimes of bimassic vibrating machines as a function of the way of setting up the inertial vibration generator and in connection with this it discusses the possibility of using such machines as sieves or conveyors. The parameters of the working regimes which are discussed include the amplitude, the phase difference, the speeds, the throwing angle and the dynamic jump parameter Γ. The variation of these parameters of followed as a function of the ratio between the working part masses and the reaction mass and as a function of the elastic constants of the springs connecting the working part and the frame and supporting the frame on the foundation.

Într-o lucrare anterioară [1], a fost prezentat modul de stabilire a regimurilor de funcționare a unei mașini vibratoare bimasice, în cazul acționării ei cu o forță perturbatoare armonică de amplitudine constantă $F = F_0 \cos \omega t$. În această lucrare se consideră că forța perturbatoare este produsă de un generator de vibrații inerțial, avînd mase excentrice (fig. 1). Valoarea forței produse de cele două mase pe direcția Ox, pentru o viteză unghiulară ω = const, este:

$$F = 2 \frac{m_0}{2} \omega^2 e \cos \theta = m_0 \omega^2 e \cos \omega t. \qquad (1)$$

Pe direcția Oy forțele de inerție se echilibrează.

În continuare se va analiza cazul funcționării la ω = const., fără a se studia trecerea de la un regim de funcționare la altul. De asemenea, pentru scopul urmărit, nu s-a considerat necesar să se studieze funcționarea sistemului în interacțiunea mașină vibratoare — motor electric de acționare. În cazul de față, s-a presupus existența unui izvor de energie (motor) ideal, avînd putere mult mai mare decît cea necesară sistemului și putînd funcționa la turația rezultată din calcul.

La stabilirea ecuațiilor diferențiale de mișcare se folosește modelul matematic utilizat în lucrarea [1], în care, în locul forței perturbatoare, se introduce generatorul de vibrații. În figura 2 sînt prezentate cele patru variante de montare a generatorului de vibrații întîlnite în practică. Se presupune că forța perturbatoare dată de expresia (1) este dirijată în fiecare caz prin centrul de greutate al organului pe care este plasat generatorul (organul de lucru sau rama de reacție), în felul acesta eliminîndu-se mișcările de rotație ale celor două corpuri.

În cele ce urmează se efectuează un studiu comparativ al comportării mașinilor vibratoare din figura 2 în vecinătatea celei de-a treia pulsații proprii ω_{3n} a sistemului, dată în lucrarea [1] prin valoarea adimensională γ_{3n}. În lucrare se consideră masa materialului de pe organul de lucru înglobată în masa

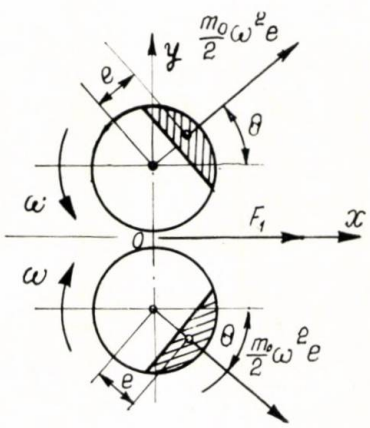


Fig. 1

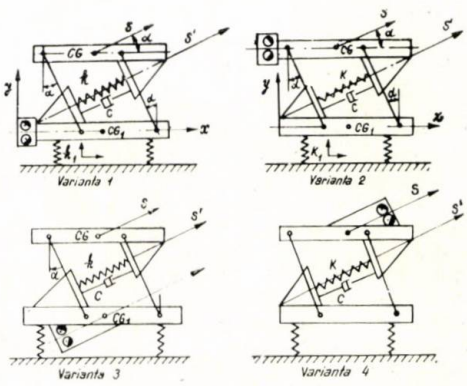


Fig. 2

acestuia. Considerînd stratul de material ca fiind subțire, amortizarea produsă de către acesta se poate neglija. Se va lua în considerare numai amortizarea introdusă în paralel cu arcurile de legătură dintre cele două mase ale mașinii (fig. 2), care este pusă în evidență, în special, la mersul în gol.

1. Ecuațiile de mișcare

Prin aplicarea metodei lui d'Alembèrt sistemului mecanic avînd trei grade de libertate obținut, rezultă ecuațiile:

$$\begin{aligned}
&(m_1 + m)\,\ddot{x} + m\,\ddot{s}\cos\alpha + k_1 x = P_i\\
&(m_1 + m)\,\ddot{y} + m\,\ddot{s}\sin\alpha + k_1 y = Q_i\\
&m\,\ddot{x}\cos\alpha + m\,\ddot{y}\sin\alpha + m\,\ddot{s} + c\,\dot{s} + k\,s = R_i
\end{aligned} \tag{2}$$

În ecuațiile (2), indicele „i" al termenilor din membrul al doilea corespunde celor patru variante de montare a generatorului de vibrații din figura 2. Acești termeni sînt:

$$\begin{aligned}
&P_1 = m_0 e\,\omega^2\cos\omega t;\ Q_1 = 0;\ R_1 = 0;\\
&P_2 = m_0 e\,\omega^2\cos\omega t;\ Q_1 = 0;\ R_2 = m_0 e\,\omega^2\cos\alpha\cos\omega t;\\
&P_3 = m_0 e\,\omega^2\cos\alpha\cos\omega t;\ Q_3 = m_0 e\omega^2\sin\alpha\cos\omega t;\ R_3 = 0;\\
&P_4 = m_0 e\,\omega^2\cos\alpha\cos\omega t;\ Q_4 = m_0 e\,\omega^2\sin\alpha\cos\omega t;\\
&R_4 = m_0 e\,\omega^2\cos\omega t.
\end{aligned} \tag{3}$$

În aceste ecuații, s-a neglijat valoarea lui m_0 în raport cu m și m_1, deoarece în practică se utilizează rapoarte $\left(\dfrac{m_0}{m},\ \dfrac{m_0}{m_1}\right) \approx \dfrac{1}{20} \div \dfrac{1}{15}$. De asemenea, s-a presupus că arcurile de sprijin ale ramei au aceeași constantă elastică atît în direcție longitudinală, cît și în direcție transversală.

Utilizînd notațiile adimensionale:

$$\mu = \frac{m}{m_1};\ \mu_0 = \frac{m_0}{m_1};\ \gamma = \frac{\omega}{p_1};\ \tau = p_1 t;\ \rho = \frac{k}{k_1};$$

$$\xi = \frac{x}{e};\ \eta = \frac{y}{e};\ \sigma = \frac{z}{e};\ \psi = \frac{c}{p_1\, m_1},$$

ecuațiile (2) și (3) se scriu sub forma adimensională 4 (punctele de deasupra funcțiilor exprimă derivatele în funcție de τ):

$$\begin{aligned}
&(1+\mu)\,\ddot{\xi} + \mu\ddot{\sigma}\cos\alpha + \xi = P_i^0\cos\gamma\tau\\
&(1+\mu)\,\ddot{\eta} + \mu\ddot{\sigma}\sin\alpha + \eta = Q_i^0\cos\gamma\tau\\
&\mu\ddot{\xi}\cos\alpha + \mu\ddot{\eta}\sin\alpha + \ddot{\sigma} + \psi\dot{\sigma} + \rho\sigma = R_i^0\cos\gamma\tau,
\end{aligned} \tag{4}$$

în care:

$$\begin{aligned}
&P_1^0 = \mu_0\gamma^2;\ Q_1^0 = 0;\ R_1^0 = 0;\\
&P_2^0 = \mu_0\gamma^2;\ Q_2^0 = 0;\ R_2^0 = \mu_0\gamma^2\cos\alpha\\
&P_3^0 = \mu_0\gamma^2\cos\alpha;\ Q_3^0 = \mu_0\gamma^2\sin\alpha;\ R_3^0 = 0;\\
&P_4^0 = \mu_0\gamma^2\cos\alpha;\ Q_4^0 = \mu_0\gamma^2\sin\alpha;\ R_4^0 = \mu_0\gamma^2.
\end{aligned} \tag{5}$$

Pentru rezolvarea sistemului (4), avînd în vedere că regimul de funcționare este impus de o forță perturbatoare armonică de pulsație constantă ω, se aleg pentru ξ, η și σ soluții armonice de forma:

$$\begin{aligned}
&\xi = \xi_0\cos(\gamma\tau + \varphi);\ \eta = \eta_0\cos(\gamma\tau + \varphi);\\
&\sigma = \sigma_0\cos(\gamma\tau + \varphi)
\end{aligned} \tag{6}$$

Pentru determinarea rapidă a amplitudinilor ξ_0, η_0 și σ_0 ale celor trei mișcări, se recomandă trecerea în complex a sistemului (4) prin atașarea la fiecare termen al ecuației a unui termen asemănător amplificat cu $i = \sqrt{-1}$. În membrul drept se adaugă un termen la care $\cos\gamma\tau$ se înlocuiește cu $i\sin\gamma\tau$.

Se obține astfel:

$$\left.\begin{aligned}
&(1+\mu)\,\ddot{\xi}_* + \mu\ddot{\sigma}_*\cos\alpha + \xi_* = P_i^0\, e^{i\gamma\tau}\\
&(1+\mu)\,\ddot{\eta}_* + \mu\ddot{\sigma}_*\sin\alpha + \eta_* = Q_i^0\, e^{i\gamma\tau}\\
&\mu\ddot{\xi}_*\cos\alpha + \mu\ddot{\eta}_*\sin\alpha + \ddot{\sigma}_* + \psi\dot{\sigma} + \rho\sigma_* = R_i^0\, e^{i\gamma\tau}.
\end{aligned}\right\} \tag{4'}$$

În acest sistem s-a notat:

$$\left.\begin{aligned}
&\xi_* = \xi + i\xi_1;\ \eta_* = \eta + i\,\eta_1;\ \sigma_* = \sigma + i\,\sigma_1;\\
&e^{i\gamma\tau} = \cos\gamma\tau + i\sin\gamma\tau.
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Notațiile ξ_1, η_1, σ_1 sînt utilizate ca partea imaginară a funcțiilor complexe ξ_*, η_*, σ_*.

Soluțiile (6) au corespondent în complex expresiile:

$$\xi_* = \xi_{*0}\, e^{i(\gamma\tau+\varphi)};\ \eta_* = \eta_{*0}\, e^{i(\gamma\varphi+\varphi)};\ \sigma_* = \sigma_{*0}\, e^{i(\gamma\tau+\varphi)}; \tag{8}$$

cu derivatele:

$$\dot{\xi}_* = i\,\gamma\xi_*;\ \ddot{\xi}_* = -\gamma^2\xi_*;\ \text{etc.} \tag{9}$$

Introducînd expresiile (9) în (4') se obține un sistem algebric cu necunoscutele ξ_*, η_*, σ_*.

Se rezolvă sistemul și se caută modulele funcțiilor complexe

ξ_*, η_* și σ_* care îndeplinesc condițiile:

$$\xi_{*0} = \xi_0;\ \eta_{*0} = \eta_0;\ \sigma_{*0} = \sigma_0.$$

Pentru cele patru variante, amplitudinile au următoarele expresii:

— *varianta* 1:

$$\begin{aligned}
&\xi_0 = \frac{\mu_0\gamma^2}{\Delta_1\Delta_2}\cdot\\
&\cdot\sqrt{\{[1-(1+\mu)\gamma^2](\rho-\mu\gamma^2)-\mu^2\gamma^4\sin^2\alpha\}^2+\Psi^2\gamma^2[1-(1+\mu)\gamma^2]^2};\\
&\eta_0 = \frac{\mu_0\gamma^2}{\Delta_1\Delta_2}\mu^2\gamma^4\sin\alpha\cos\alpha;\\
&\sigma_0 = \frac{\mu_0\gamma^2}{\Delta_2}\mu\gamma^2\cos\alpha.
\end{aligned} \tag{10}$$

— *varianta* 2:

$$\xi_0 = \frac{\mu_0 \gamma^2}{\Delta_1 \Delta_2} \cdot \sqrt{\{[1-(1+\mu)\gamma^2](\rho-\mu\gamma^2)+\mu\gamma^2\cos^2\alpha\,(1-\gamma^2)-\mu^2\gamma^4\}^2+\Psi^2\gamma^2\,[(1-(1+\mu)\gamma^2]^2};$$

$$\eta_0 = \frac{\mu_0 \gamma^2}{\Delta_1 \Delta_2} \eta\gamma^2 \sin\alpha\cos\alpha\,(1-\gamma^2); \tag{11}$$

$$\sigma_0 = \frac{\mu_0 \gamma^2}{\Delta_2} \cos\alpha\,(1-\gamma^2);$$

— *varianta* 3:

$$\xi_0 = \frac{\mu_0 \gamma^2}{\Delta_2} \cos\alpha \sqrt{(\rho-\mu\gamma^2)^2+\Psi^2\gamma^2};$$

$$\eta_0 = \frac{\mu_0 \gamma^2}{\Delta_2} \sin\alpha \sqrt{(\rho-\mu\gamma^2)^2+\Psi^2\gamma^2}; \tag{12}$$

$$\sigma_0 = \frac{\mu_0 \gamma^2}{\Delta_2} \mu\gamma^2;$$

— *varianta* 4:

$$\xi_0 = \frac{\mu_0 \gamma^2}{\Delta_2} \cos\alpha \sqrt{\rho^2+\Psi^2\gamma^2};$$

$$\eta_0 = \frac{\mu_0 \gamma^2}{\Delta_2} \sin\alpha \sqrt{\rho^2+\Psi^2\gamma^2}; \tag{13}$$

$$\sigma_0 = \frac{\mu_0 \gamma^2}{\Delta_2} (1-\gamma^2).$$

În expresiile (10—13) s-a notat:

$$\Delta_1 = 1-(1+\mu)\gamma^2;$$

$$\Delta_2 = \sqrt{\{[1-(1+\mu)\gamma^2](\rho-\mu\gamma^2)-\mu^2\gamma^4\}^2+\Psi^2\gamma^2\,[1-(1+\mu)\gamma^2]^2}. \tag{14}$$

Pulsația proprie adimensională γ_{3n} [1] are aceeași expresie la toate cele patru variante:

$$\gamma_{3n}^2 = \frac{\mu+(1+\mu)\rho+\sqrt{[\mu+(1+\mu)\rho]^2-4\rho\mu}}{2\mu} \tag{15}$$

Expresia defazajului pe direcția Ox are următoarea formă:

$$\operatorname{tg}\varphi_\xi = \operatorname{tg}\varphi_x = \frac{\xi_1}{\xi}. \tag{16}$$

Pentru defazajele pe direcțiile y și s se obțin expresii similare.

În continuare se dau expresiile defazajelor pentru fiecare variantă în parte:

— *varianta* 1:

$$\operatorname{tg}\varphi_x = \frac{\gamma\,[1-(1+\mu)\gamma^2]}{[1-(1+\mu)\gamma^2](\rho-\mu\gamma^2)-\mu^2\gamma^4\sin^2\alpha}; \tag{17}$$

$$\operatorname{tg}\varphi_y = \operatorname{tg}\varphi_s = 0.$$

— *varianta* 2:

$$\operatorname{tg}\varphi_x = \frac{\gamma[1-(1+\mu)\gamma^2]}{[1-(1+\mu)\gamma^2](\rho-\mu\gamma^2)+\mu\gamma^2\cos^2\alpha\,(1-\gamma^2)}; \tag{18}$$

$$\operatorname{tg}\varphi_y = \operatorname{tg}\varphi_s = 0$$

— *varianta* 3:

$$\operatorname{tg}\varphi_x = \operatorname{tg}\varphi_y = \frac{\gamma}{\rho-\mu\gamma^2}; \tag{19}$$

$$\operatorname{tg}\varphi_s = 0.$$

— *varianta* 4:

$$\operatorname{tg}\varphi_x = \operatorname{tg}\varphi_y = \frac{\gamma}{\rho}; \tag{20}$$

$$\operatorname{tg}\varphi_s = 0.$$

Observație

Cele două mase ale sistemului au mișcări rectilinii. Masa m are traiectoria înclinată cu unghiul α în raport cu orizontala, datorită legăturilor. În ceea ce privește înclinarea traiectoriei masei m_1, aceasta se determină cu relația:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\xi_0}{\eta_0}.$$

Se observă că, la variantele 3 și 4, traiectoria rectilinie a masei m_1 este înclinată cu unghiul $\delta = \alpha$ față de orizontală, deci pe direcția de mișcare relativă a masei m. În acest caz, sistemul are o vibrație rectilinie, deci poate fi redus la două grade de libertate.

2. Comparația parametrilor regimurilor de funcționare

Pentru definirea regimului de funcționare a mașinii, este necesar să se stabilească pulsația de lucru ω, amplitudinile A, B și C ale vibrațiilor organului de lucru pe direcțiile x, y și s, amplitudinile vitezelor și accelerațiile absolute ale organului de lucru, parametrul de salt Γ[2, 3, 4] dat de expresia.

$$\Gamma = \frac{\omega^2\,(C\sin\alpha \pm B)}{g} \tag{21}$$

și energia consumată în vibrație. Problema energetică nu face obiectul acestei lucrări, deci se vor avea în vedere celelalte aspecte ale regimului de funcționare.

În calculele care urmează s-a adoptat valoarea uzuală $\alpha = 25^0$. Pentru raportul maselor s-au luat valorile utilizate în lucrarea [1], și anume $\mu = 0{,}25$; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0.

Alegerea lui ρ se face ținînd seamă că arcurile de sprijin ale ramei trebuie să fie foarte moi, pentru a împiedica transmiterea către fundație a unor forțe variabile de intensități mari. În lucrări de specialitate [4] se recomandă valori $k_1 = \left(\frac{1}{10} \div \frac{1}{30}\right) k$.

Pentru comoditatea reprezentărilor s-au considerat mărimile adimensionale $\frac{\xi_0}{\mu_0}$, $\frac{\eta_0}{\mu_0}$, $\frac{\sigma_0}{\mu_0}$.

În figurile 3 și 4 sînt reprezentate variațiile amplitudinii adimensionale $\frac{\xi_0^*}{\mu_0}$ la rezonanță în funcție de μ, pentru două valori uzuale ale lui ρ, iar în figura 5 — rapoartele valorilor de rezonanță $\frac{\eta_0^*}{\xi_0^*}$ și $\frac{\sigma_0^*}{\xi_0^*}$ ale amplitudinilor pe cele trei direcții.

Din examinarea figurii 3 rezultă că pentru variantele de acționare 1 și 3 amplitudinea pe direcția x a ramei de reacție crește continuu odată cu raportul maselor. Această creștere este mai accentuată la varianta 3, pentru care, comparativ cu varianta 1, se obțin valori mai mari pentru amplitudinea ξ_0^*. La variantele 2 și 4 nu se produce o variație a amplitudinii ξ_0^* așa de importantă ca la variantele 1 și 3. În intervalul de valori alese pentru μ are loc mai întîi o creștere a lui ξ_0^*, cu valori maxime în jurul lui $\mu = 0{,}5$, după care mărimea lui scade odată cu creșterea lui μ.

Din acest punct de vedere, variantele 1 și 3 oferă o posibilitate mult mai mare decît variantele 2 și 4 de a obține un interval larg de variație a amplitudinii orizontale a ramei prin modificarea raportului μ al maselor.

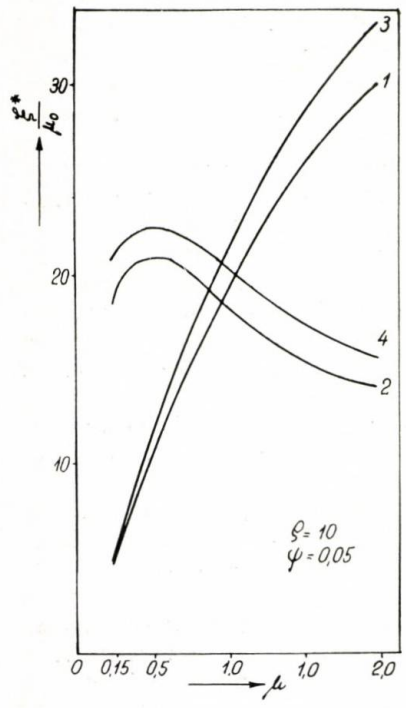


Fig. 3

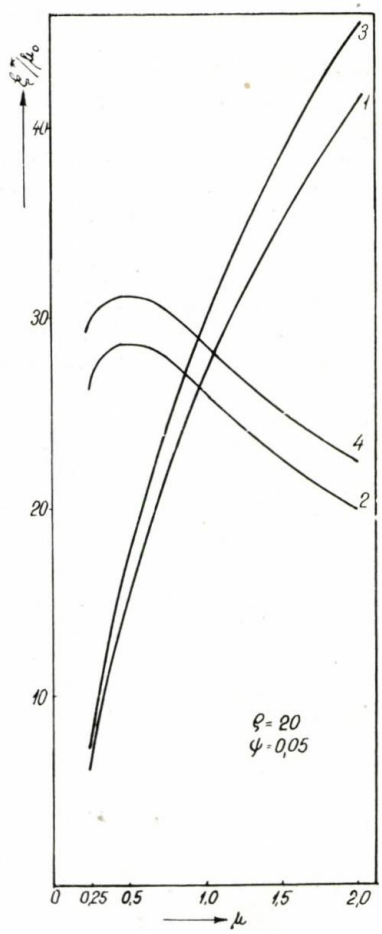


Fig. 4

În figura 4 se observă că pentru $\rho = 20$ curbele de variație a lui $\frac{\xi_0^*}{\mu_0}$ au aceeași alură cu cele obținute pentru $\rho = 10$, valorile absolute fiind comparativ mai mari.

Din figura 5 rezultă că $\frac{\eta_0^*}{\xi_0^*}$ nu depinde de μ și ρ, iar raportul $\frac{\sigma_0^*}{\xi_0^*}$ depinde de μ, valorile lui înregistrînd o scădere odată cu creșterea lui μ. Rezultatele din figura 5 sînt comune tuturor variantelor.

Pentru a putea urmări variațiile amplitudinilor adimensionale ξ_0, η_0 și σ_0 și ale rapoartelor acestora în jurul valorii de rezonanță s-a ales cazul $\rho = 10$, $\mu = 1$, corespunzător căruia (fig. 3) mărimile de rezonanță ale amplitudinilor pentru cele patru variante sînt apropiate ca valoare. Astfel, în figura 6, a și b au fost reprezentate amplitudinile adimensionale $\frac{\xi_0}{\mu_0}$ și $\frac{\sigma_0}{\mu_0}$ pentru varianta 1, iar în figura 7, a și b, aceleași amplitudini pentru varianta 2. Din calcule a rezultat că variantele 3 și 4 au variații similare cu variantele 1, respectiv 2.

În figura 8, a, b, c și d au fost reprezentate în ordine pentru cele patru variante rapoartele $\frac{\sigma_0}{\xi_0}$ și $\frac{\eta_0}{\xi_0}$ ca funcții de γ în intervalul de pulsații adimensionale considerat. Pentru toate cele patru diagrame din figura 8, curbele corespunzătoare prezintă aceleași valori în dreptul pulsației adimensionale de rezonanță $\gamma_{3n} = 4{,}53$, conform figurii 5.

Din examinarea figurilor 6—8 rezultă un avantaj al utilizării variantelor 1 și 3 în regim prerezonant și

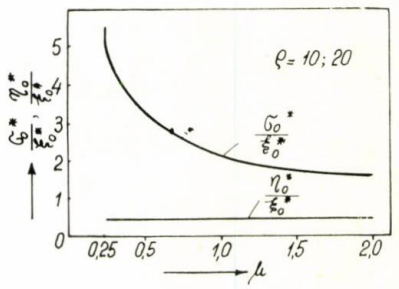


Fig. 5

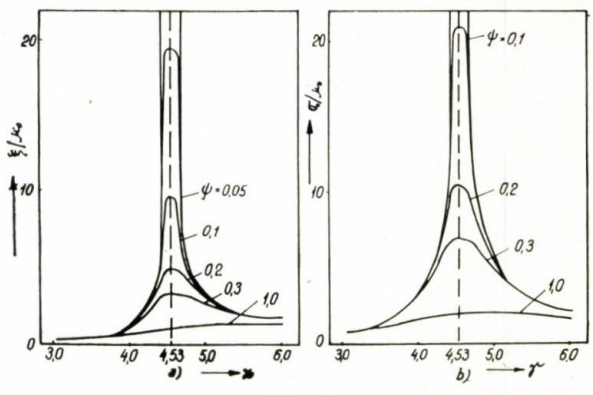


Fig. 6

a variantelor 2 și 4 în regim postrezonant, din punctul de vedere al obținerii unor amplitudini mari ale organului de lucru. Făcînd o comparație între variantele 1 și 3, se observă la varianta 1 existența unei zone în regim prerezonant în care rama are amplitudini verticale (direcția y) de valori mai mari ca la varianta 3 (fig. 8, a și c). Ținînd, însă, seama că, în această zonă, vibrațiile pe direcția x au amplitudini absolute foarte mici (fig. 6), rezultă că nici pe direcția y amplitudinile vibrațiilor ramei nu au valori absolute mari. Între variantele 2 și 4, în regim postrezonant, nu există diferențe mari între amplitudini (fig. 8, b și c).

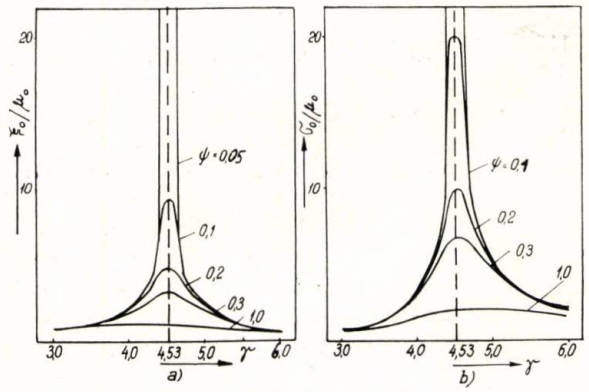


Fig. 7

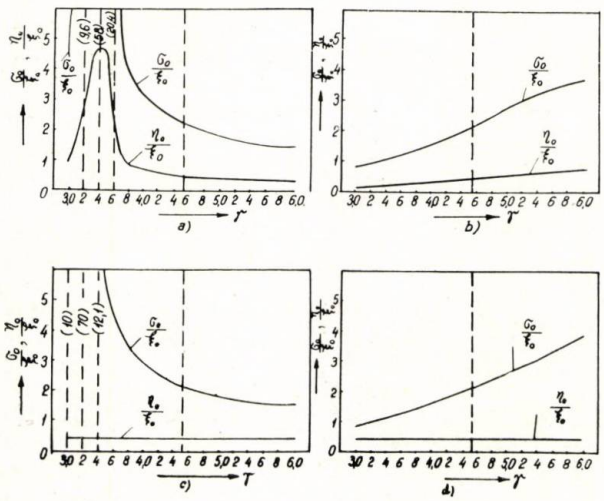


Fig. 8

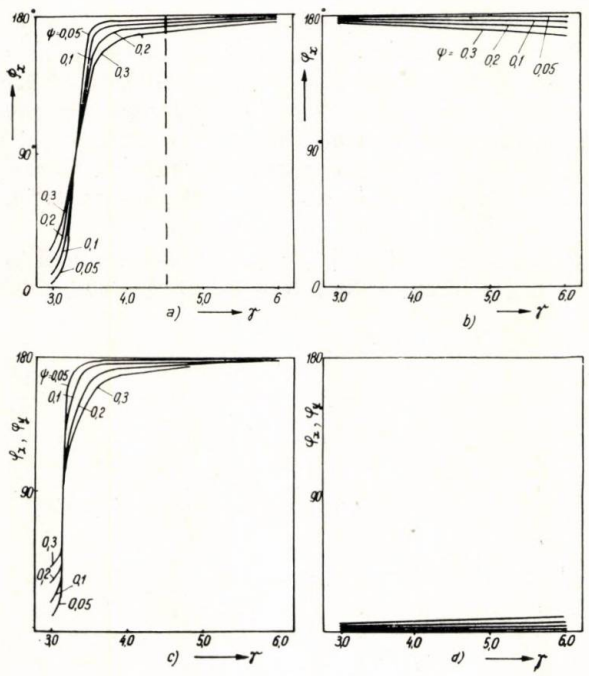


Fig. 9

În ceea ce privește defazajul, în problema de față, dat fiind faptul că variabilele sînt pe direcții diferite, el trebuie privit în legătură cu valorile pozitive sau negative ale amplitudinilor pe direcțiile respective. Pentru exemplul ales ($\rho = 10$, $\mu = 1$), în intervalul $\gamma \in [3, 6]$ se obțin următoarele defazaje între vibrația perturbatoare și vibrațiile pe cele trei direcții (expresiile 17—20):

— *varianta 1:* pe direcția x defazajul este reprezentat în figura 9, a, pe direcția y oscilația este în opoziție de fază, iar pe direcția s este în fază;

— *varianta 2:* pe direcția x defazajul este reprezentat în figura 9, b, pe direcția y este în fază, iar pe direcția s în opoziție de fază;

— *varianta 3:* pe direcțiile x și y defazajul este același, fiind reprezentat în figura 9, c, iar pe direcția s oscilația este în fază;

— *varianta 4:* pe direcțiile x și y defazajul este același și este reprezentat în figura 9, d, iar pe direcția s oscilația este în opoziție de fază.

Luînd ca bază amplitudinea cea mai mare σ_0, se observă că la variantele 1 și 3 modificările mari ale defazajului au loc în zona în care amplitudinea ξ_0 are o valoare neglijabilă. La variantele 2 și 4 defazajul pe direcțiile x și y prezintă valori foarte mici, astfel că se poate aproxima la varianta 2 oscilații în opoziție de fază, iar la varianta 4 — oscilații în fază cu vibrația perturbatoare.

Cu aproximațiile făcute în problema defazajului, în figura 10 s-a construit, la aceeași scară, situația amplitudinilor celor trei variabile x, y și s pentru $\psi = 0{,}1$ și pulsațiile adimensionale $\gamma = 3{,}6$; 4,0; 6,0. Amplitudinea absolută $\mathcal{A}$ a organului de lucru, respectiv componentele sale pe direcțiile x și y, se obțin cu o aproximație bună prin compunerea vectorială a amplitudinilor A, B și C.

Din examinarea figurii 10 rezultă că pentru variantele 1 și 2 direcția de mișcare absolută a organului de lucru este variabilă în funcție de γ, în timp ce pentru variantele 3 și 4, această mișcare are loc pe o direcție ce face unghiul $\delta = \alpha$ cu orizontala.

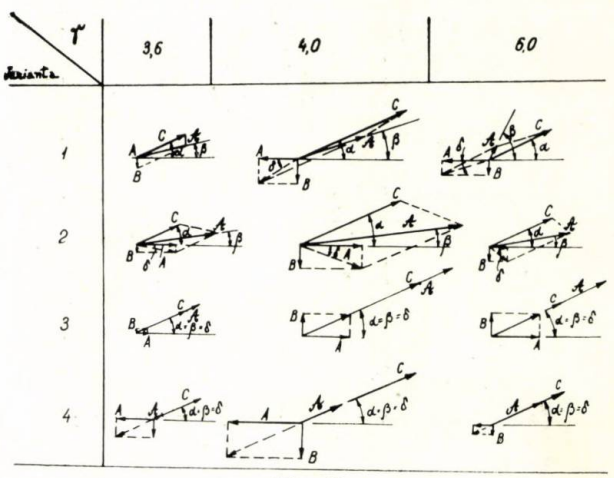


Fig. 10

La varianta 3, mişcarea ramei de reacţie duce la mărirea amplitudinii organului de lucru, iar la varianta 4, efectul este contrar. La ambele variante situaţia amplitudinii absolute a organului de lucru este avantajoasă în regim supracritic ($\gamma = 6$). În schimb, la variantele 1 şi 2 situaţia este favorabilă în regim subcritic ($\gamma = 3{,}6$; $\gamma = 4{,}0$).

În concluzie, trebuie arătat, că, în ceea ce priveşte construcţia maşinilor vibratoare de tipul transportor sau sită vibratoare, se utilizează toate variantele descrise în figura 2. În funcţie de granulaţia materialului de transportat, de greutatea sa specifică, de coeficientul de frecare în cazul transportorului sau de grosimea stratului de material pe suprafaţa sitelor, calitatea cernerii etc., se alege una sau alta dintre variantele prezentate.

Este uşor de văzut că, din punct de vedere constructiv, variantele 1 şi 2 sînt mai uşor de realizat, şi din această cauză sînt mai răspîndite. În ceea ce priveşte aceste două variante, din cele arătate (fig. 3 şi 4) rezultă că varianta 1 prezintă o gamă mai largă de variaţie pentru caracteristicile dinamice ale organului de lucru.

3. Exemplu de calcul

În cadrul unui exemplu, se vor prezenta şi alte aspecte ale caracteristicilor dinamice care se iau în considerare la stabilirea regimurilor de funcţionare a acestor maşini.

Se consideră următoarele date mecanice ale unei maşini vibratoare bimasice:

$$m_1 = m = 10 \text{ kg};$$
$$m_0 = 0{,}5 \text{ kg};$$
$$k = 82\,700 \text{ N/m};$$
$$k_1 = 0{,}1 \text{ k};$$
$$e = 2 \text{ cm};$$
$$\psi = 0{,}1.$$

Se vor considera două regimuri de funcţionare a maşinii: unul prerezonant ($\gamma_1 = 4{,}0$) şi al doilea postrezonant ($\gamma_2 = 6{,}0$), pentru cele patru variante din figura 2. Pulsaţiile alese se încadrează în zonele stabilite în lucrarea [1].

Corespunzător pulsaţiilor adimensionale, rezultă pulsaţiile de lucru $\omega_1 = 115\ s^{-1}$ şi $\omega_2 = 173\ s^{-1}$, sau turaţiile $n_1 = 1\,100$ rot/min şi $n_2 = 1\,650$ rot/min.

Tabela 1

ω (s^{-1})	Amplitudinea \ Varianta	1	2	3	4
115	A	1,29	2,08	1,54	2,44
	B	0,80	0,75	0,72	1,14
	C	3,90	3,67	4,30	4,05
	$\mathcal{A}$	2,40	5,45	5,50	1,69
173	A	1,57	0,60	1,64	0,63
	B	0,52	0,47	0,77	0,28
	C	2,26	2,20	2,48	2,43
	$\mathcal{A}$	0,71	2,67	3,98	1,61

Amplitudinile A, B, C şi amplitudinea $\mathcal{A}$ a organului de lucru, dată de formula (fig. 10):

$$\mathcal{A} = \sqrt{(C\cos\alpha \pm A)^2 \pm (C\sin\alpha \pm B)^2}, \qquad (22)$$

sînt cuprinse în tabela 1. Valorile A, B, C $\mathcal{A}$ sînt date în mm.

Aprecierea modului de mişcare a materialului pe organul de lucru se face prin calcularea parametrului Γ (expresia 21), care caracterizează saltul particulelor de material pe suprafaţa organului de lucru. Semnul plus sau minus din expresia (21) este funcţie de defazajul dintre oscilaţiile pe direcţiile s şi y. În tabela 2 se dau valorile lui Γ pentru cîteva pulsaţii de lucru posibile ale maşinii.

Pentru valori $\Gamma \leqslant 1$, mişcarea materialului pe organul de lucru se face fără salt. Această situaţie este utilizată în cazul sitelor în procesul cernerii, mai ales dacă materialul de pe suprafaţa organului de lucru este friabil şi în procesul de cernere nu trebuie supus la şocuri mecanice.

Pentru valori $1 < \Gamma \leqslant 3{,}3$, mişcarea materialului pe organul de lucru se face prin salturi periodice. Pentru $\Gamma = 3{,}3$, durata saltului corespunde unei perioade a mişcării. Astfel de valori ale lui Γ se utilizează atît la site, cît şi la transportoare vibratoare, cu observaţia că, în general, la site se utilizează valorile mai mici ale lui Γ.

Pentru valori $\Gamma > 3{,}3$, mişcarea materialului pe organul de lucru se face prin salturi aperiodice.

Tabela 2

Varianta \ γ	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,9	5,1	5,3	6,0
1	0,37	0,53	1,17	1,67	4,08	2,64	1,98	1,73	1,38
2	0,36	0,57	1,09	1,59	3,92	2,51	1,95	1,69	1,43
3	1,05	1,69	3,51	5,50	14,00	9,40	7,30	6,42	5,60
4	0,14	0,32	0,79	1,45	3,88	3,17	2,57	2,32	2,32

În cazul transportoarelor vibratoare calculul vitezei de deplasare a materialului în funcție de unghiul de aruncare și de Γ este dat în lucrările [2, 3, 4]. Unghiul de aruncare în cazul mașinii bimasice se calculează cu expresia:

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{C\sin\alpha \pm B}{C\cos\alpha \pm A}. \qquad (23)$$

Pentru valorile amplitudinilor din tabela 1, ținînd seama de figura 10, unghiurile de aruncare, în grade, sînt date în tabela 3.

Tabela 3

ω (s^{-1}) \ Varianta	1	2	3	4
115	19°40′	8°	25°	25°
173	47°20′	11°30′	25°	25°

În lucrarea [5] este descrisă pe larg influența unghiului β de aruncare asupra procesului cernerii și, tangențial, influența lui asupra fenomenului de vibrotransport. De aici se poate reține pe scurt că, în cazul fenomenului de cernere, sînt avantajoase unghiuri β mari (de exemplu varianta 1 pentru $\omega = 173\ s^{-1}$). Problema alegerii unghiului β optim în cazul sitelor este însă mult mai complexă. Se caută pentru fiecare caz concret de cernere viteza maximă a materialului pentru obținerea unui indice calitativ de cernere necesar. Se observă că utilizarea diverselor variante de acționare a mașinii oferă o posibilitate de variere, în limite destul de largi, a unghiului de aruncare.

O posibilitate în plus de a acționa asupra valorii unghiului de aruncare o constituie montarea înclinată a organului de lucru în raport cu rama de reacție, deci axele longitudinale ale celor două corpuri să nu mai fie paralele. Pentru mașina vibratoare monomasică, aceste aspecte sînt prezentate în lucrarea [5].

Amplitudinile vitezelor pe cele trei direcții și amplitudinile vitezei absolute a organului de lucru pentru cele două regimuri sînt date în tabela 4 (cm/s).

Efectul vitezei imprimată materialului aflat în contact cu suprafața organului de lucru trebuie apreciat în legătură cu componentele sale $V_x = V\cos\alpha$ și $V_y = V\sin\alpha$, respectiv componentele sale în lungul organului de lucru, și perpendiculară pe suprafața organului de lucru. Pentru procesul de transport se aleg viteze V_x mai mari ca la procesul de cernere, unde este necesară rămînerea materialului mai mult în contact cu sita, pentru realizarea unei bune segregări.

În această lucrare, interesînd în primul rînd aspectul dinamic al funcționării mașinii, nu se va face o comparație a avantajelor pe care le oferă fiecare dintre variantele de acționare prezentate asupra celor două procese tehnologice de vibrotransport sau de cernere.

În cazul în care mașina vibratoare este construită prin utilizarea unui anumit sistem de acționare, se vede că lucrul în regim prerezonant sau postrezonant poate fi avantajos unuia sau celuilalt dintre cele două procese. De exemplu, la varianta 1 se observă că lucrul în regim prerezonant este avantajos vibro-

Tabela 4

ω (s^{-1})	viteza, (cm/s) \ Varianta	1	2	3	4
115	v_{ox}	15	24	18	28
	v_{oy}	9,2	8,6	8,3	13
	v_s	46	42	50	47
	V	28	62	63	28
173	v_{ox}	27	10	28	10,9
	v_{oy}	9	8,1	13	4,85
	v_s	39	38	43	42
	V	12	48,5	72	31,4

transportului, iar în regim postrezonant este avantajos cernerii.

În concluzie, rezultă că, în funcție de caracteristicile cerute de procesul de transport sau de cernere, de particularitățile materialului, se alege varianta de acționare cea mai potrivită din punctul de vedere al vitezelor, unghiului de aruncare etc.

Notații utilizate

m — masa organului de lucru (sită, jgheab) și a materialului aflat pe el la un moment dat;
m_1 — masa ramei de reacție;
m_0 — masa celor două excentrice;
e — valoarea excentricității;
k — constanta elastică a arcurilor de legătură dintre organul de lucru și ramă;
k_1 — constanta elastică a arcurilor de sprijin ale ramei, atît în direcție longitudinală, cît și transversală;
ω — pulsația perturbatoare;
x, y — elongațiile longitudinală și transversală ale ramei;
s — elongația relativă a organului de lucru;
A, B — componentele longitudinală și transversală ale amplitudinii ramei;
C — amplitudinea mișcării relative a organului de lucru;
$p_1 = \sqrt{k_1/m_1}$ — pulsația proprie a sistemului m_1, k_1;
ξ_0, η_0, σ_0 — amplitudinile adimensionale pe direcțiile x, y și s.
$\xi_0^*, \eta_0^*, \sigma_0^*$ — valorile la rezonanță ale amplitudinilor adimensionale;
v_{0x}, v_{0y}, v_s — amplitudinile vitezelor pe direcțiile x, y, s;
V — amplitudinea vitezei absolute a organului de lucru;
φ — defazajul între vibrația perturbatoare și vibrația pe direcția considerată.

Bibliografie

1. Enescu, N. și Munteanu, M., Revista de chimie, **24**, nr. 9, 1973, p. 717.
2. Hoormann, W., Fördern und Heben, **18**, nr. 6, 1968, p. 367.
3. Spivakovski, A. O., Goncearevici, I. F., Vibraționîe konveieri, pitateli i vspomogatelnie ustroistva, Izdatelstvo Mașinostroenie, Moskva, 1972.
4. Wehmeier, K. H., Förder und Heben, **11**, nr. 5 și 6, 1961, p. 317 și p. 375.
5. Munteanu, M., Studii și cercetări de mecanică agricolă, **VII**, nr. 2, 1973, p. 139.

* * *

STANCU ILIE
ECATERINA PÎRLIGRAS

Studiul coroziunii atmosferice a oțelului carbon folosind metode electrochimice

D.C. 620.193:669.14

It is difficult to predict the atmospheric corrosion behaviour of materials. The determination of this behaviour in an atmospheric exposure can require several years. Various accelerated tests have been developed to evaluate the corrosion resistance. Electrochemical techniques are a completion to other methods not only because they are very sensitive but also because they can contribute to a characterization of the kinetics of the process.

În majoritatea cazurilor, fenomenele de coroziune atmosferică se desfășoară după mecanismul electrochimic de coroziune sub influența peliculelor subțiri și foarte subțiri de umiditate. La acest proces pot participa diferitele componente ale atmosferei, și din această cauză comportarea la coroziunea atmosferică variază considerabil, cu tipul de atmosferă la care metalele sînt supuse [1, 7]. În acest sens, trebuie menționat faptul că atmosfera industrială este caracterizată prin prezența unor pulberi, gaze (SO_2) etc.

Determinarea rezistenței la coroziunea atmosferică este dificilă și ea presupune numeroase încercări de durată. De aceea, pe lîngă expunerea la coroziune direct în climat natural, au fost dezvoltate și sînt folosite pentru studiul comportării la coroziune o serie de teste accelerate de laborator: ceață salină, căldură umedă, încercarea ciclică cu SO_2 etc. [5]. Fiecare test tinde să accentueze unul sau mai mulți dintre factorii agresivi existenți în climatul natural și s-a presupus că rezultatele sînt valabile cel puțin pentru aceste condiții. Deoarece nici unul din testele enumerate nu poate reproduce toate condițiile, este dificil să se obțină o corelare absolută între rezultatele unui test accelerat și acelea ale unei expuneri în climat natural. De asemenea, încercările de acest tip nu rezolvă decît parțial problema evaluării cantitative a cineticii reacției de coroziune.

Din aceste motive, pe plan mondial există tendința de folosire a metodelor electrochimice pentru studiul coroziunii atmosferice [2, 3]. Aceste metode sînt sensibile, deci foarte rapide. Astfel, folosind metode electrochimice, au fost caracterizate filmele subțiri de oxizi pe oțelul supus coroziunii și au fost studiate straturile groase de rugină formate pe suprafața oțelului după expuneri de 3—5 ani în atmosferă industrială [4]; a fost studiată comportarea la coroziune, într-o atmosferă industrială, a oțelurilor slab aliate [5].

În cele ce urmează sînt prezentate cîteva încercări de folosire a metodelor electrochimice pentru studiul coroziunii oțelului carbon în atmosfera industrială existentă în incinta Combinatului siderurgic-Hunedoara (Stație de încercări-ICPE).

1. Modul de lucru

Eșantioane din oțel carbon (tablă decapată, STAS 1988—65) au fost supuse la coroziune prin:

— expunere în climat natural, la acțiunea atmosferei industriale, pe perioade mai lungi (1—6 luni);

— expunere într-un test accelerat de laborator, caracteristic atmosferei industriale. S-a folosit încercarea ciclică cu bioxid de sulf. Testul a constat dintr-un număr de 10 cicluri.

La diferite intervale de timp, eșantioanele corodate au fost prelucrate gravimetric și electrochimic.

Studiul electrochimic a constat din:

— urmărirea variației potențialului în timp, la imersarea în apă distilată și în soluție de sulfat de sodiu 0,1 M. Potențialele au fost înregistrate în raport cu electrodul saturat de calomel (c.c.s.);

— reducerea catodică a straturilor de produse de coroziune la curent constant (3 mA/cm^2) în soluție de sulfat de sodiu 0,1M saturată cu azot. Variațiile potențialului catodic au fost înregistrate în funcție de timp, cu ajutorul unui înregistrator potențiometric (fig. 1). Reducerea catodică a fost întreruptă în momentul cînd a atins potențialul de descărcare a hidrogenului [5].

Avînd în vedere numărul mare de măsurători și variațiile în valori, a fost necesar ca rezultatele să fie prelucrate statistic [6].

2. Date experimentale

A. Coroziunea în testul accelerat de laborator

Eșantioanele din oțel carbon, corodate în testul accelerat, au fost prelucrate gravimetric și electrochimic după 1—10 cicluri.

Cu ajutorul celulei și montajului din figura 1, eșantioanele corodate au fost imersate în apă distilată și timp de 3000 s a fost înregistrată variația potențialului (fig. 2.)

Se observă inițial că potențialele au tendința să se deplaseze spre valori mai negative, după care ele devin practic staționare. De asemenea, odată cu creșterea numărului de cicluri de expunere la coroziune, valorile potențialelor staționare sînt în general tot mai pozitive. Fenomenul este bine explicat prin faptul că, odată cu creșterea duratei de expunere (număr de cicluri), coroziunea avansează și eșantioanele se acoperă cu o cantitate tot mai mare de produse de coroziune [7]. Figura 3, care prezintă valorile potențialelor după 1000 s de imersare (E_{1000}) în funcție de numărul de cicluri, evidențiază și mai bine această deplasare spre valori mai pozitive.

Variațiile în potențial observate la imersarea în soluție de Na_2SO_4, 0,1M au prezentat, în general, aceleași caracteristici ca în cazul imersării în apă distilată. În figura 4 sînt prezentate variațiile potențialelor la imersarea eșantioanelor corodate timp de 3000 s. Inițial au loc deplasări ale potențialelor spre valori mai negative, după care practic nu se mai observă variații.

Creșterea duratei de expunere (deci o coroziune avansată) se traduce și în acest caz prin valori mai pozitive ale potențialelor (fig. 3).

Deci, variații asemănătoare ale pontențialelor la imersarea în apă distilată și în soluție de Na_2SO_4, 0,1M, cu singura deosebire că valorile potențialelor sînt mai negative în soluția de sulfat de sodiu.

După expunerea la un număr diferit de cicluri (1—10) în testul accelerat, straturile de produse de coroziune de pe eșantioanele corodate au fost reduse catodic. Reducerea catodică a fost efectuată pînă ce a fost atins potențialul de descărcare a hidrogenului, cînd nici o variație a potențialului catodic în timp nu a mai fost observată. Timpul scurs din momentul începerii reducerii catodice și pînă în momentul atingerii valorii de descărcare a hidrogenului a fost înregistrat și notat ca timp de reducere T_{ox}. Timpul de reducere a fost corelat cu durata de expunere la coroziune în testul accelerat și cu viteza de coroziune V calculată din măsurători gravimetrice. Toate eșantioanele corodate în testul accelerat au atins potențialul de descărcare a hidrogenului în jurul valorii de —1,35 V/e.c.s.

Legea de variație a vitezei de coroziune V (mm/an) cu timpul, funcție de putere, statistic de forma $V = 0{,}87\ t^{-0{,}51}$, sugerează că, în cazul coroziunii în testul accelerat, în timp intervine o micșorare a vitezei. Fenomenul este explicat prin formarea unei bariere

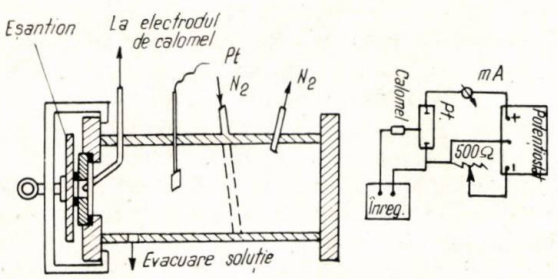


Fig. 1. Celula și schema montajului electric folosite în studiile electrochimice.

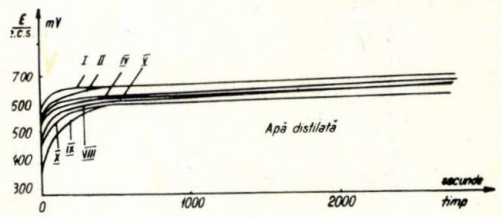


Fig. 2. Variația potențialului cu timpul de imersare în apă distilată, pe oțel corodat după 1—10 cicluri.

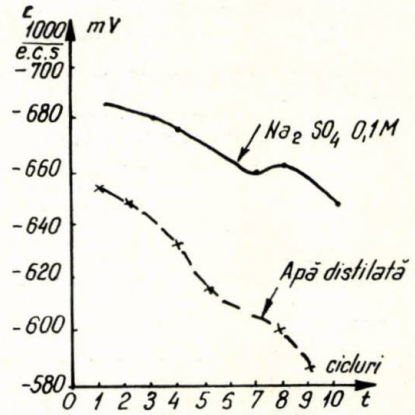


Fig. 3. Variația potențialului atins după 1000 s de imersare, cu numărul de cicluri de expunere.

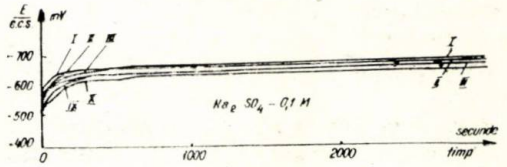


Fig. 4. Variația potențialului cu timpul de imersare în Na_2SO_4, 0,1 M, pe oțel corodat după 1—10 cicluri.

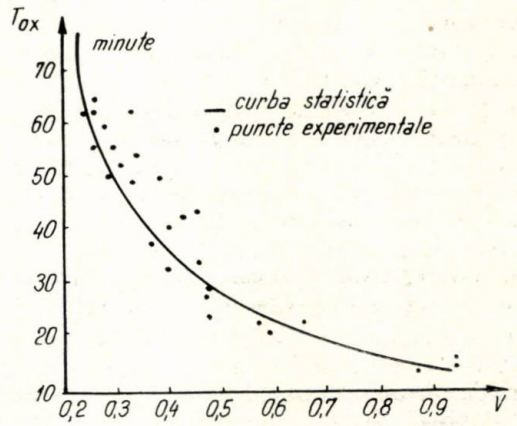


Fig. 5. Influența vitezei de coroziune V asupra timpului de reducere T_{ox}, în testul accelerat.

de produse de coroziune, care frînează accesul agenților corosivi.

Studiindu-se influența vitezei de coroziune V asupra timpului de reducere T_{ox} (fig. 5), s-a observat că o astfel de funcție este tot o funcție de putere de forma $T_{ox} = 11{,}65\ V^{-1{,}29}$.

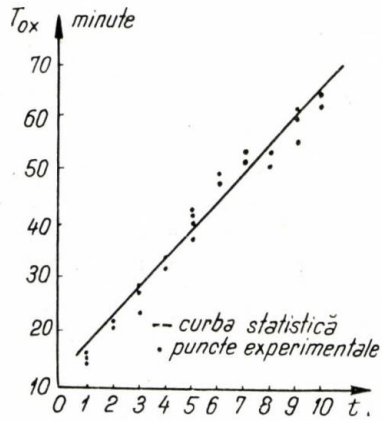


Fig. 6. Influența duratei de expunere asupra timpului de reducere T_{ox}.

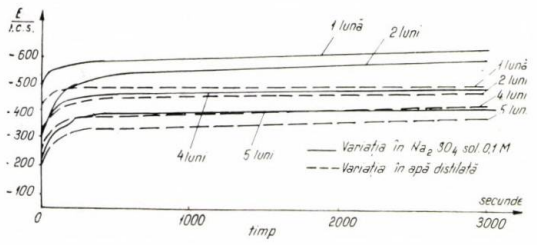


Fig. 7. Variația potențialului cu timpul de imersare în apă distilată și în Na_2SO_4 0,1 M, pe oțel corodat, în atmosferă industrială.

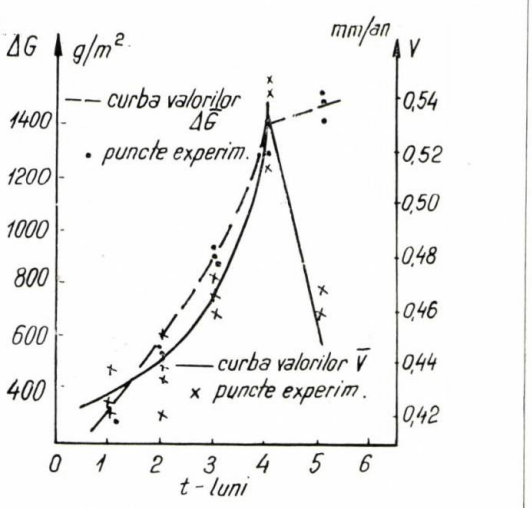


Fig. 8. Variația vitezei de coroziune V și a pierderii în greutate G la expunerea în atmosferă industrială.

Variația timpului de reducere T_{ox} cu viteza V arată că viteza de coroziune este de fapt controlată de grosimea stratului de produse de coroziune. Aceasta sugerează că timpul de reducere T_{cx} trebuie să se afle într-o relație bine determinată cu numărul de cicluri de expunere. Diagrama din figura 6 evidențiază existența unei relații liniare care static este de forma:

$$T_{ox} = 5{,}48\ t + 11{,}14.$$

Ca o primă observație, se poate spune că viteza de coroziune în testul accelerat este controlată de grosimea stratului de produse de coroziune și că

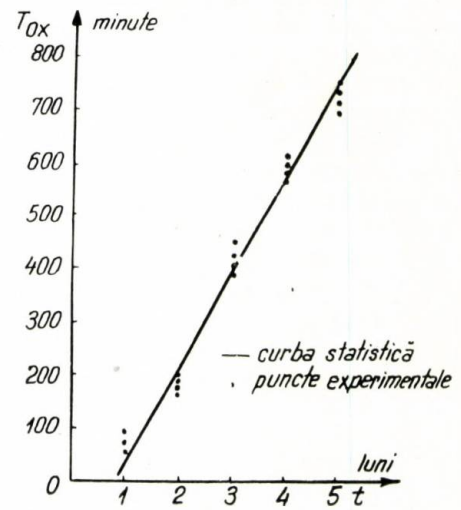


Fig. 9. Influența duratei de expunere în climat natural asupra timpului de reducere.

timpul de reducere catodică T_{ox} este un parametru ce poate caracteriza coroziunea.

B. Coroziunea în climat natural

După expunerea la coroziune în climat natural, atmosferă industrială, la timpi diferiți (1—6 luni), eșantioanele corodate au fost imersate în apă distilată și în soluție de Na_2SO_4 0,1M pentru înregistrarea variației de potențial timp de 3000 s.

Se observă că în primele momente, potențialele tind să se deplaseze spre valori mai negative, după care variațiile sînt mult mai lente, potențialele putînd fi considerate practic staționare [fig. 7]. Creșterea duratei de expunere în climat natural se traduce într-o deplasare a potențialelor spre valori mai pozitive. Acest lucru se datorește măririi cantității de produse de coroziune ce acoperă eșantioanele. Fenomenul a fost observat atît la imersarea în apă distilată, cît și la imersarea în soluție de Na_2SO_4 0,1M.

Eșantioane corodate în atmosfera industrială au fost prelucrate catodic în soluție de sulfat de sodiu, 0,1 M după intervale diferite de expunere. Curbele potențial catodic — timp înregistrate au servit la determinarea valorii timpului de reducere T_{cx}. Reducerea a fost efectuată pînă ce potențialul catodic a atins valoarea de 1,40 V/c.c.s. valoare ce a reprezentat potențialul de descărcare a hidrogenului.

Timpul de reducere T_{ox} a fost corelat cu durata de expunere la coroziune în climat natural.

În diagrama din figura 8, este prezentată influența duratei de expunere în climat natural asupra vitezei de coroziune V. Se observă că profilul curbei este diferit de cel obținut în cazul coroziunii în testul accelerat. Aceasta se datorește faptului că, în climat natural, procesul de coroziune este mult mai complex (apar noi factori) și că există fluctuații în caracteristicile atmosferei industriale (umiditate, conținut de gaze și pulberi, factori climatici) chiar de la o zi la alta. De asemenea, există unii factori care pot avea o acțiune de distrugere a stratului de produse de coroziune.

Compararea timpilor de reducere T_{ox} obținuți experimental pe eșantioane corodate, la diferite durate de expunere, sugerează o variație liniară a acestora cu timpul. Prin prelucrarea statistică a punctelor experimentale s-a obținut o relație liniară (fig. 9) de forma:

$$T_{ox} = 177{,}6\ t - 137{,}8$$

și, în acest caz, se observă că cinetica procesului de coroziune este controlată de grosimea straturilor de produse de coroziune.

Concluzii

Din datele obținute în legătură cu coroziunea oțelului carbon în climat natural (atmosferă industrială) și într-un test accelerat de laborator, rezultă următoarele:

— variația vitezei de coroziune V (mm/an) cu timpul de expunere la coroziune urmează legi diferite în climat natural și în testul accelerat ales. Acest lucru confirmă faptul că testul accelerat nu poate reproduce toți factorii agresivi care acționează în climat natural. De asemenea, în timp ce în testul accelerat parametrii au fost menținuți constanți, în climat natural factorii agresivi au alte legi de variație;

— variațiile potențialului cu timpul de expunere la coroziune, atît în atmosfera industrială, cît și în testul accelerat, prezintă, în general, aceleași caracteristici. Creșterea duratei de expunere la coroziune, deci creșterea cantității de produse de coroziune, și mărirea gradului de acoperiri ale oțelului cu produse de coroziune se traduce într-o deplasare a potențialului spre valori mai pozitive. Dar variațiile de potențial nu pot furniza nici o indicație despre viteza de coroziune a oțelului;

— pentru informațiile despre cinetica de coroziune, parametrul ales în lucrare, timpul de reducere catodică a produselor de coroziune, se dovedește util. Între timpul de reducere și durata de expunere pot fi determinate relațiile de legătură, în cazul prezentat ele dovedindu-se liniare.

Această comportare dovedește că viteza de coroziune este controlată de aceiași factori: natura și grosimea straturilor de produse de coroziune ce acoperă suprafața corodată a oțelului.

În aceste condiții există posibilitatea să se găsească o relație de legătură între durata încercărilor în testul accelerat și durata de expunere în climat natural: la o anumită valoare a timpului de reducere, corespund anumite valori ale duratei de expunere în climat natural (fig. 9) și în testul accelerat (fig. 6). Dar pentru a face o astfel de corelare este necesară studierea coroziunii în climat natural pe perioade mult mai lungi.

Se poate aprecia, în final, că metodele electrochimice, metode foarte rapide, sînt în măsură să furnizeze numeroase informații cu privire la coroziunea atmosferică.

Bibliografie

1. Evans, U. R., „Corrosion Science **12**, 1972, p. 227.
2. Steigerwald, R. F., Corrosion Nace, **24**, nr. 1, 1968.
3. Walker, M. S. și Rowel, C., Corrosion Nace, **25**, nr. 2, 1969.
4. Okada, H. și Hosoi, Y., Corrosion Nace, **26**, nr. 10, 1970.
5. Legault, R. A. și Mori, S., Corrosion Nace, **29**, nr. 5, 1973.
6. * * * Annual Book of Astm Standards" part. **31**, 1972 G 16—71.
7. Hagymas, Gh. și Firoiu, C., Coroziunea și protecția metalelor" Ed. tehnică, București, 1963.

▲ ▲ ▲

brevete

COMPOZIȚIE INSECTICIDĂ

BREVET NR. 55779

Invenția se referă la un amestec insecticid pentru combaterea păduchelui de San José și a altor coccide parazite pe pomii fructiferi. Amestecul insecticid descris în invenție este constituit din Malation (18—20% substanță activă), 0,0-dimetil-S (1,2-dicarboetoxietil) -ditiosfosfat în proporție de 20%, ulei mineral 102 în proporție de 50%, emulgător amestec de alchilanisulfonat de calciu și agent tensioactiv neionogen în proporție de 5% și este aplicat prin stropiri, în concentrație de 2—2,5%. Avantajul acestei compoziții insecticide constă în faptul că eficacitatea biologică asupra coccidelor parazite este egală cu cea a insecticidului hertibox aplicat în concentrație dublă.

Dosar nr. 62.238 — Int. cl: A 01 n 9/02
Data înregistrării: 23.01.1970 — Cl: 45 1, 9/02
Data publicării : 29.09.1973 — C.Z.U.: 632.93

Autori:
Dr. ing. Tudorel Baicu
Biolog Alexandru Alexandri
Chim. Alex. Polizu
Biolog Sanda Alexandrescu
Dr. ing. Nicolae Minoiu

Titular:
Întreprinderea « Sinteza » Oradea

PROCEDEU DE FABRICARE A ACETATULUI DE METIL

BREVET NR. 57281

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acetatului de metil prin esterificarea acidului acetic cu metanol, în două trepte. În prima treaptă se obține azeotropul binar, acetat de metil — metanol, iar în a doua treaptă are loc esterificarea restului de metanol.

Prin acest procedeu esterificarea restului de metanol din azeotrop se realizează cu acid acetic, în prezența acidului sulfuric 98%, apa care ia naștere din reacție fiind îndepărtată azeotropic cu eter de petrol sau cu o benzină ușoară de extracție cu interval de distilare în jur de 60°C și lipsită de nesaturate.

Procedeul prezintă avantaje deoarece utilizează un singur agent de esterificare pentru ambele faze.

Dosar nr. 64.810 — Int. cl.: C 07 c 69/12
Data înregistrării: 28.10.1970 — Cl: 12 0,12
Data publicării : 26.02.1974 — C.U.Z.: 661.721

Autori:
Ing. Romulus Grigorescu
Ing. Aurel Sbierea
Ing. Constantin Florescu

Titular:
Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri-București

CORNELIU MANOLIU

Utilizarea sistemelor fără flacără în practica spectrofotometriei de absorbție atomică

D.C., 543.42.062

The systems without flame used in atomic absorption spectrophotometry, the range of use, their advantages and shortcomings are presented. A critical description of the tantalum spiral, tantalum band, the carbon filament and Massman furnaces is given. There are example of their application to biology, hydrobiology, labour protection etc. The conclusions point out that the method can still be improved, thus opening new fields of investigations for the use of the systems without flame in atomic absorbtion spectrophotometry.

După cum se cunoaşte deja, spectroscopia de absorbţie atomică nu este altceva decît aplicaţia analitică a rezultatului absorbţiei energiei radiante de către atomi, permiţînd astăzi determinarea cantitativă a circa 70 de elemente într-un domeniu foarte larg de concentraţii, de la conţinut în procente pînă în jur de urme [1].

Această metodă analitică, relativ nouă (lucrările lui W a l s c h şi A l c h e m a d e (1956) [2], a intrat în practica laboratoarelor extrem de rapid, datorită avantajelor deosebite pe care le prezintă:

— specificitate şi selectivitate înaltă;

— domeniu larg de concentraţii ce se pot analiza;

— precizie deosebit de bună pentru metodele instrumentale;

— eliminarea tuturor interferenţelor spectrale;

— domeniu foarte larg de aplicabilitate, aproape universală.

În toate determinările de absorbţie atomică, pînă în jurul anului 1968, flacăra a jucat rolul hotărîtor de „cuvă de absorbţie" [3]. Gama flăcărilor utilizate este foarte variată, cel mai des fiind folosite flăcările „reci" de hidrogen-argon, flăcările clasice de propan-aer, acetilenă-aer şi flăcările „calde" de acetilenă-protoxid de azot, hidrogen-oxigen. Acestea au permis să se lărgească domeniul de aplicabilitate a metodei, atît prin mărirea numărului de elemente ce se pot determina, cît şi printr-o limită de decelare apreciabilă ($1 \cdot 10^{-9}$).

Dar, pe lîngă o serie de avantaje flacăra prezintă şi unele inconveniente, ca:

— limita de decelare, care este destul de mare pentru unele elemente, putînd atinge o limită de detecţie de $1 \cdot 10^{-9}$ % gr. [4], s-a dovedit insuficientă în unele cazuri. Procedeele de îmbogăţire nu sînt indicate pentrucă solicită mult timp, reclamă probe în cantitate mare, şi prezintă pericolul contaminării probei de cercetat;

— flacăra nu este inertă din punct de vedere chimic, în interiorul ei pot avea loc reacţii chimice între componentele substanţei de analizat, sau între componentele substanţei şi componenţii flăcării. De altfel după raportul amestecului de gaze comburante şi carburante, ea poate fi reducătoare sau oxidantă;

— în flacără pînă în prezent nu se pot analiza direct substanţe (probe) solide, în ea se pot introduce numai probe gazoase sau lichide (soluţii) sub formă de aerosoli;

— pentru a obţine un semnal de absorbţie, cantitatea minimă de probă (lichidă) este de 0,5 cm^3;

— flăcările posedă o emisie şi o absorbţie proprie în diverse domenii ale spectrului optic, domenii în care măsurarea absorbţiei unor elemente este împiedicată;

— în flăcări, datorită vitezei de ardere mare (circa 200 cm/s) [5], timpul de stagnare a „probei" în drumul radiaţiei este extrem de scurt, proba arzînd rapid în flacără, timpul acesta fiind estimat la 5 ms, sau altfel spus, numărul de atomi liberi (capabili să absoarbă), momentan prezenţi, este foarte mic.

Din aceste motive a apărut necesitatea de a îmbunătăţi metoda de lucru în absorbţie atomică. În acest sens s-au efectuat o serie de cercetări, în scopul înlăturării neajunsurilor flăcării rezultînd aşa-numita „Metodă de absorbţie atomică fără flacără", care se obţine în felul următor:

Pe un filament sau cilindru realizat dintr-un material cu rezistenţă electrică internă mare şi greu fuzibilă, cum ar fi tantalul sau grafitul, care se încălzeşte la temperaturi înalte de 2000 — 3300° K cu ajutorul curentului electric, într-o atmosferă de gaz inert (azot sau argon), proba de analizat fiind aşezată pe acest filament, sau în interiorul tubului, care e astfel dispus încît să se găsească în drumul radiaţiei emise de sursa spectrală a spectrofotometrului de absorbţie atomică.

Principalele avantaje ale acestui nou procedeu de atomizare folosit în locul flăcării, constau în aceea că datorită faptului că încălzirea se face cu ajutorul curentului electric, se deschide posibilitatea ca aceasta să fie făcută în trepte de temperatură, adică, să poată fi programată, încît proba supusă analizei să treacă prin ordinea cunoscută; uscare, ardere (calcinare la cenuşă), evaporare şi atomizare (ultima ca rezultat al disocierii termice).

Acest lucru permite uneori o separare a elementului de determinat, de elementele însoţitoare din probă pe baza diferenţelor de volatilitate.

Lucrîndu-se într-o atmosferă inertă, proba este protejată, fenomenul de „atomizare" al probei are loc în condiţii în care sînt înlăturate în majoritatea lor interferenţele care există în flacără, datorită reacţiilor chimice ce pot avea loc în ea.

Ca atmosferă inertă se foloseşte cu predilecţie argonul, dar se poate folosi şi azotul. Se mai foloseşte şi heliul, uneori însă se foloseşte hidrogenul ca atare sau în amestec cu argonul.

De asemenea sînt înlăturate total interferenţele fizice, care în flacără provin de la necesitatea pulverizării probei în flacără. Aici proba nu se mai pulverizează, ea fiind depusă sau introdusă direct pe filament sau tubuşorul de grafit.

Tabela 1

LIMITA DE SENSIBILITATE (în μg), COMPARATIVĂ ÎNTRE ANALIZA PRIN ACTIVARE CU NEUTRONI ŞI ABSORBŢIA ATOMICĂ FĂRĂ FLACĂRĂ, FOLOSIND TUBUL DE GRAFIT DE TIP HGA 70 PERKIN-ELMER

Denumirea elementului	Analiză prin activare cu neutroni	Analiză prin absorbţie atomică fără flacără
Aluminiu	0,004	0,0002
Antimoniu	0,007	0,0005
Arsen	0,005	0,0002
Beriliu	15,000	0,000003
Bismut	1,000	0,0003
Cadmiu	0,005	0,000001
Calciu	4,000	0,000003
Cesiu	0,001	0,00007
Crom	0,3	0,00002
Cobalt	0,01	0,0001
Cupru	0,002	0,00005
Galiu	0,002	0,001
Aur	0,0005	0,00006
Plumb	0,5	0,00002
Mangan	0,0001	0,000007
Mercur	0,08	0,02
Nichel	0,7	0,0003
Paladiu	0,03	0,0003
Platina	0,1	0,0007
Rubidiu	0,02	0,00004
Siliciu	1,00	0,00002
Stronţiu	0,005	0,00003
Taliu	1,00	0,00009
Staniu	0,03	0,006
Titan	0,100	0,0003
Vanadiu	0,002	0,0003
Zinc	0,10	0,000002

Mai mult, a devenit posibilă utilizarea (analiza) probelor solide direct fără o pretratare chimică (dizolvare) [4].

Iată deci o serie întreagă de avantaje ale noului procedeu, care aşa cum s-a arătat duce la o lărgire şi mai mare a domeniului de aplicabilitate al absorbţiei atomice.

Dar principalul avantaj al acestui procedeu, constă în aceea că limita de decelare a crescut considerabil pentru majoritatea elementelor, atingînd în valori absolute, ordinul de 10^{-10} — 10^{-13} g. În tabela 1 sînt redate valorile comparative între limita de decelare obţinută prin analiza cu activare cu neutroni şi cea de absorbţie atomică fără flacără pentru o serie de elemente.

Se poate observa astfel, comparativ cu o metodă instrumentală care permite cele mai joase limite de decelare, dar extrem de complicată şi, în special, limitată ca aplicare datorită posibilităţilor dificile de activare cu neutroni, că aceste limite nu numai că au fost ajunse dar şi foarte mult depăşite în unele cazuri, printr-o metodă mult mai accesibilă laboratoarelor de analiză spectro-chimică.

Această sensibilitate mare se datorează faptului că practic toată proba este atomizată o dată şi se află cantitativ în „cuvă" [5], ori în cazul flăcării, măsurătorile au arătat că practic doar 5% din proba iniţială ajunge în flacără sub formă de aerosol, ori în cazul absorbţiei atomice fără flacără (AAFF), vaporii probei disociaţi în atomi stagnează în drumul radiaţiei cîteva secunde.

Totodată trebuie menţionat faptul că, cantitatea de probă necesară unei determinări s-a micşorat considerabil, între 1 şi 100 μl, de cele mai multe ori valorile sînt cuprinse între 5 şi 25 μ l.

Prin aceasta, cît şi prin limita de decelare atinsă, spectrofotometria de absorbţie atomică şi-a făcut intrarea în domeniul determinărilor ultramicro, deci a urmelor, a impurităţilor care s-au dovedit că joacă un rol foarte important în industria semiconductorilor, în cataliză, în poluare şi în alte domenii.

În prezent tehnica absorbţiei atomice fără flacără poate fi distinct împărţită în două: la temperatura mediului ambiant, (293°K) şi la temperatură înaltă (2000—3300°K). Din prima categorie, la temperatura mediului ambiant, există în prezent un singur exemplu practic, determinarea mercurului (fig. 1).

Cea de a doua metodă, la temperatură înaltă, a apărut de fapt încă din anul 1961 prin cercetările efectuate de L' v o v [6], care a folosit un cuptor de grafit (L = 30—50 mm, ∅ 2,5—3,0 mm), încălzit cu un curent de 4 kW la 10 V, cuptorul fiind închis într-un tub de cuarţ, într-o atmosferă inertă de argon. Tehnica fiind foarte complicată, cu toate că permitea coborîrea limitei de decelare la valori absolute de 10^{-8}—10^{-11}, nu s-a putut răspîndi. De abia după modificări, absorbţia atomică fără flacără şi-a făcut intrarea în practica analitică prin jurul anilor 1968—1969 prin lucrările lui W e s t, M a s m a n n şi alţii [7].

Astăzi în practica absorbţiei atomice fără flacără se folosesc: spirala de tantal a lui B r a n d e n b e r g e r [8], cu o răspîndire foarte redusă, banda de tantal, (D o n e g a - B u r g e s s) [9], filamentul de carbon a lui W e s t [10] din care a generat bara de carbon şi cuptorul cu tub de grafit a lui M a s s m a n [11] care are la bază cercetările lui L'vov. În cele ce urmează se va prezenta pe scurt fiecare dispozitiv în parte.

Spirala, metalică cu o rezistenţă interioară mare (de tantal), care se umectează cu proba de cercetat, ea fiind prinsă în drumul optic al spectrofotometrului cu doi electrozi. Prezintă avantajul că probele se pot depune electrochimic (deci o îmbogăţire prealabilă), totuşi datorită cantităţii foarte mici de probă ce se poate depune pe ea, cît şi datorită faptului că nu se pot depăşi temperaturi peste 2270°K, aproape că nu se mai foloseşte.

Banda de tantal este formată dintr-o bandă de tantal cu secţiunea în *V*, susţinută la capete de cei doi electrozi. Proba se depune pe această bandă, putînd

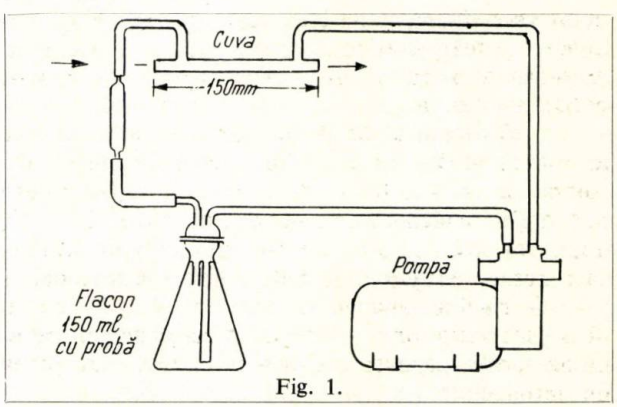


Fig. 1.

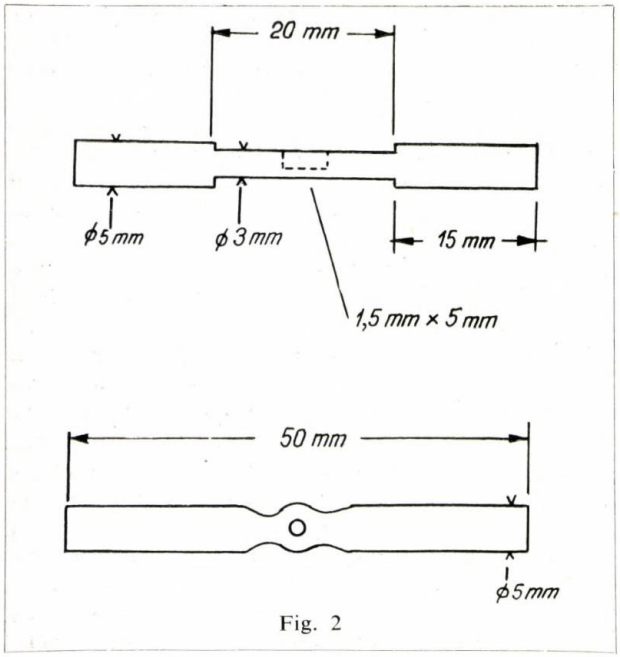


Fig. 2

avea un volum maxim de 50 μl. Radiația trece de-a lungul secțiunii în *V*. Ca gaz protector se utilizează argonul (cu un debit de 4—5 l/min) sau uneori este recomandat un amestec de argon și hidrogen pentru a preveni o eventuală oxidare a tantalului.

Temperatura maximă ce se poate realiza cu acest dispozitiv este de 2 673°K, suficientă pentru atomizarea multor elemente ușor volatile. Nu se pot însă folosi probe netratate chimic, de asemenea nu se pot face determinări de siliciu, vanadiu și titan, deoarece temperatura realizată este insuficientă pentru a le volatiliza; ca gaz protector se utilizează argon sau argon cu hidrogen. Prezintă avantajul că se realizează ușor, nu necesită electrozi cu răcire cu apă, așa cum vom vedea la celelalte sisteme. De asemenea, un consum redus de energie electrică, încălzirea electrică realizîndu-se cu dispozitive simple ușor accesibile în orice laborator.

Filamentul de cărbune a fost realizat de T.S. West, avînd dimensiunile de: $L = 20$ mm și $\varnothing = 2$ mm, sprijinit pe doi electrozi metalici prin apăsare cu un arc pentru a facilita un contact mai bun, electrozii fiind răciți cu apă.

Se încălzește la 2 200—2 773°K, cu un curent de 100 A la o tensiune de 5 V.

Filamentul este așezat într-o cameră, cu ferestre de cuarț, în care circulă drept gaz protector argon. Cantitatea maximă de probă ce se poate introduce este de 1 la 5 μl.

Din acest filament de cărbune a generat bara sau bagheta de cărbune, în care s-a creat fie o simplă scobitură, sau s-a realizat chiar o capsulă pentru probă, ceea ce a permis să se poată utiliza probe pînă la 30 μl sau chiar probe solide pînă la 10 mg. De regulă aceste bare sînt căptușite cu pirografit, fiind astfel mult mai rezistente din punct de vedere chimic. Temperatura atinsă poate fi de 2873—3273°K, superioară benzii de tantal sau filamentului de cărbune, ceea ce lărgește gama de utilizare a metodei la elemente mai greu volatile.

Ca gaz protector se utilizează, de asemenea, argon sau azot, dar se poate utiliza și hidrogen. Flacăra de difuzie rezultată este foarte eficace în reducerea interferențelor și a absorbției nespecifice. Încălzirea electrică se realizează cu un transformator cu o putere de 3 kW, fiind făcută în trepte de temperatură, pentru uscare, calcinare și atomizarea propriu-zisă.

Prezintă o limită de decelare foarte mare, putînd atinge chiar valori de 10^{-13}.

Probele pot fi analizate direct fără pretratare chimică, sau pot fi tratate direct în cuva de carbon, 5 μl probă + 5 μl acid, de exemplu (fig. 2).

Cuptorul cu tub de grafit, realizat de Massmann după experiențele lui L'vov.

Este dispozitivul cel mai complicat dar, pare să constitue mijlocul cel mai perfecționat pînă în prezent.

Aceasta cu atît mai mult cu cît între sistemul descris mai sus, bagheta de cărbune și cuptorul cu tub de grafit există o serie de avantaje și dezavantaje.

Cu tot prețul de cost foarte ridicat, sistemul cu tub de grafit se pare că a cîștigat cel mai mult teren de aplicabilitate. De exemplu, firma UNICAM care a produs inițial un sistem comercial cu baghetă de cărbune, a adaptat sistemul cu cuptor de grafit, firmele cu veche tradiție în aparatura spectrală ca Perkin-Elmer, Beckmann și Hillger, au adaptat de la început ca sistem comercial, acest cuptor cu tub de grafit.

El este constituit dintr-un tub de grafit cu un diametru ce variază între 8 și 10 mm și o lungime de 50—80 mm, grosimea pereților fiind între 0,5 și 2 mm, prin acest tub trecînd fasciculul de radiații. Tubul este sprijinit la capete pe doi electrozi prevăzuți cu răcire cu apă. Tubul este prevăzut cu un orificiu pentru introducerea probelor lichide, de obicei cu încă două orificii pentru intrarea gazului inert, uneori este mai gros spre mijloc avînd în interior o concavitate pentru probă, forma lui diferă, deci, în funcție de producător. Întreg sistemul este protejat de un gaz inert, argon sau azot. Proba găsindu-se în interiorul tubului, care se poate încălzi pînă la 3273°K, după uscare, calcinare, vaporizare, atomii rezultați din disocierea probei rămîn un timp mai lung în calea fasciculului de radiații, ceea ce constituie față de celelalte sisteme, un avantaj deloc neglijabil. În figura 3 este redată o secțiune a sistemului, cuptor cu tub de grafit.

Trebuie însă menționat că acest sistem este mare consumator de energie, solicită 5 kW la o tensiune maximă de lucru de 10 V, intensitatea curentului putînd ajunge la 500 A.

Evident, după o prezentare sumară a celor mai importante sisteme de atomizare fără flacără, utilizate

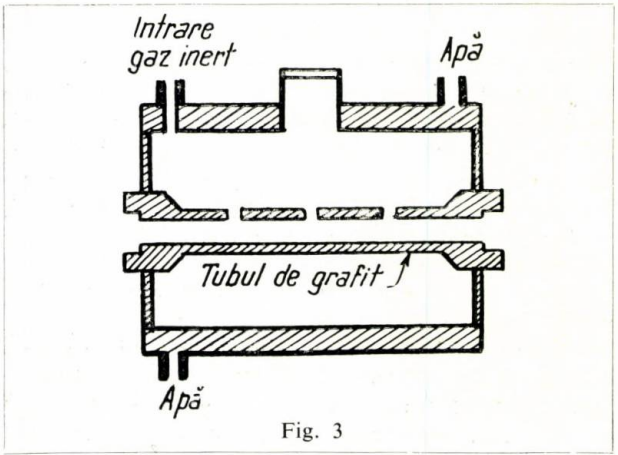


Fig. 3

în practica spectrofotometriei de absorbție atomică, este necesară o comparație critică între ele pentru a avea posibilitatea de a alege sistemul cel mai convenabil nevoilor proprii.

Sigur unul din dezideratele principale este limita de decelare ce poate fi atinsă cu unul sau cu altul din sisteme.

De la început se poate afirma cu certitudine că fiecare tip de sistem de atomizare fără flacără prezintă avantaje și dezavantaje.

Dacă în cazul utilizării flăcărilor, volumul probei nu poate afecta stabilirea limitei de decelare, în cazul folosirii sistemelor de atomizare fără flacără, dat fiind că se utilizează o cantitate finită de probă, cantitatea probei afectează această limită de decelare.

Este evident că o capacitate mare a sistemului, pentru volume mari de probă (pînă la 100 μl) va duce la obținerea unor limite de decelare foarte avansate.

De aici rezultă imediat principalul dezavantaj al primelor sisteme descrise (cu spirală, cu bandă de tantal, cu filament de cărbune sau bară de cărbune), deoarece nu pot să preia decît între 1 și 5 μl probă, ultimul de regulă 10 μl probă.

Este adevărat că firma Varian Tehtron a realizat o baghetă de cărbune modificată, prevăzută cu o capsulă, ce permite preluarea unor volume pînă la 25 μl (Model 63), dar imediat a apărut și un consum de energie mai ridicat, 3 kW pentru a atinge 3273°K, e drept ceva mai mic decît în cazul cuptorului cu tub de grafit al firmei Perkin-Elmer.

Bagheta de grafit nefiind protejată de un înveliș exterior, cu tot curentul de gaz protector, este afectată de aerul din încăperea de lucru, care e drept ajută la o ardere mai rapidă a probei, dar reduce și viața baghetei. (Baghetele fiind realizate din cărbune sau grafit de înaltă puritate spectrală, sînt destul de scumpe). De altfel necesită și ea răcire cu apă și sistemul devine destul de complicat prin dispozitivele de alimentare cu apă și gaz inert, de asemenea nu prezintă o reproductibilitate prea bună. Chiar reclama pentru modelul 63 VARIAN-T pretinde o reproductibilitate de numai ± 4%. În majoritatea lor aceste sisteme cu filament sau baghetă de cărbune au temperaturile maxime mai coborîte decît ale cuptorului cu tub de grafit.

Banda de tantal, este cel mai simplu și ieftin dispozitiv de atomizare fără flacără, ușor de operat, nu necesită dispozitive speciale de alimentare cu curent electric, avînd consum mic de energie, nu necesită răcire cu apă.

Performanțele însă sînt inferioare chiar baghetei de cărbune. În primul rînd temperatura fiind limitată, sînt limitate și elementele ce se pot determina, precizia obținută variază între ± 5% și ± 10% găsindu-se, deci, în limitele admise de spectrografia clasică de emisie. Banda de tantal are o viață scurtă. Pentru a o prelungi este necesar să se folosească ca gaz protector un amestec de argon-hidrogen care împiedică ca banda de tantal să devină friabilă. Fierul nu poate fi determinat, deoarece el se găsește ca impuritate chiar în tantalul de înaltă puritate.

Cuptorul cu tub de grafit, este cel mai mare consumator de energie electrică, în jur de 5 kW, poate atinge temperaturile cele mai înalte, dar este sistemul cel mai scump. Sistemul de lucru se face în trepte de temperatură, în funcție de timp, programate, de regulă cu un sistem electronic de comandă, programare care diferă atît după elementul de determinat, cît și după natura compoziției probei, stabilindu-se temperatura în funcție de timpul necesar pentru uscare, calcinare, vaporizare, atomizare.

Prezintă dezavantajul că trecerea în cenușă a substanțelor organice, nu se face complet, rămînînd cărbune, care la vaporizare poate apare în drumul optic al radiației provocînd o absorbție nespecifică. Operațiile de uscare și, în special, de ardere durează mai mult decît în cazul folosirii celorlalte dispozitive. Dacă tuburile de grafit nu sînt căptușite cu grafit pirolitic, se formează ușor carburi cu unele metale.

Faptul că electrozii trebuie să fie răciți cu apă, tubul de grafit nu se încălzește uniform, capetele fiind mai reci, ceea ce poate duce uneori la depuneri (de impurități) rezultate din evaporarea probelor, ceea ce poate să provoace apariția fenomenului supărător de „memorii". De aceea tubul trebuie încălzit înainte de introducerea unei noi probe, pînă la dispariția oricărui semnal pentru elementele ce urmează să se determine.

Cu toate că permite folosirea unor probe mai mari ca volum, pînă la 100 μl, totuși datorită timpului prea lung necesar pentru uscarea și arderea lor, este de preferat să se lucreze cu volume de 10—20 μl. Mai prezintă apoi dezavantajul că în unele domenii din spectru pot apare semnale datorită emisiei proprii grafitului.

Spre deosebire de celelalte sisteme, debitul curentului de gaz protector este aici critic, trebuind menținut riguros constant, mai mult, pentru a ridica limita de decelare a determinărilor, unele sisteme sînt prevăzute cu posibilitatea de a „opri" curentul de gaz protector în momentul atomizării.

În schimb au o viață lungă, un tub de grafit putînd fi utilizat în medie pentru circa 100 pînă la 200 determinări.

În tabela 2 sînt redate comparativ limitele de decelare obținute, pe bagheta de cărbune 63 VARIAN-T.,

Tabela 2

REZULTATELE COMPARATIVE ALE UNOR S STEME DE ATOMIZARE FĂRĂ FLACĂRĂ, EXPRIMATE ÎN VALORI ABSOLUTE (g)

Denumirea elementului	Cu bagheta de cărbune Varian 61	Cu cuva de grafit HGA 70	HGA 72	Cu bagheta de cărbune A 3400
Argint	2×10^{-13}	2×10^{-11}	1×10^{-13}	—
Alumir.iu	3×10^{-11}	2×10^{-10}	2×10^{-12}	1×10^{-11}
Arsen	1×10^{-10}	1×10^{-8}	—	—
Aur	1×10^{-11}	5×10^{-11}	—	—
Beriliu	9×10^{-13}	2×10^{-11}	—	—
Bismut	7×10^{-12}	2×10^{-10}	—	—
Calciu	3×10^{-13}	1×10^{-10}	—	8×10^{-10}
Cadmiu	1×10^{-13}	1×10^{-12}	1×10^{-13}	—
Cobalt	6×10^{-12}	1×10^{-10}	—	—
Crom	5×10^{-12}	2×10^{-10}	—	8×10^{-12}
Cesiu	2×10^{-11}	1×10^{-10}	—	—
Cupru	7×10^{-12}	1×10^{-11}	3×10^{-12}	5×10^{-12}
Fier	3×10^{-12}	2×10^{-11}	3×10^{-12}	1×10^{-11}
Mercur	1×10^{-10}	2×10^{-10}	—	—
Potasiu	9×10^{-13}	2×10^{-11}	—	—
Litiu	5×10^{-12}	2×10^{-11}	—	—
Magneziu	6×10^{-14}	1×10^{-12}	—	—
Mangan	5×10^{-13}	2×10^{-11}	1×10^{-12}	2×10^{-12}
Molibden	4×10^{-11}	1×10^{-10}	—	2×10^{-11}
Sodiu	1×10^{-13}	1×10^{-11}	—	—
Nichel	1×10^{-11}	1×10^{-9}	—	1×10^{-11}
Plumb	5×10^{-12}	1×10^{-10}	2×10^{-12}	$2{,}5\times10^{-12}$
Paladiu	2×10^{-10}	5×10^{-10}	2×10^{-10}	—
Platina	2×10^{-10}	1×10^{-9}	3×10^{-10}	—
Staniu	6×10^{-11}	—	—	2×10^{-10}

cuptoarele de grafit HGA 70 și HGA 72 precum și filamentul de cărbune A 3000 Hillger.

Din păcate datele de la sistemul 63 VARIAN-T sînt luate din prospectul firmei producătoare [12], celelalte performanțe ale sistemelor prezentate fiind din date de literatură [13, 14], altfel ar apare aici că bagheta de cărbune ar duce la obținerea unor limite de decelare de 10 și chiar de 100 de ori mai bune, fiind în contradicție cu afirmațiile de literatură, și cu faptul deja amintit că majoritatea producătorilor de prestigiu au adaptat sistemul cuptorului cu tub de grafit.

Din tabele reies posibilitățile de decelare ale sistemelor fără flacără și deosebirile marcante între diverse sisteme de aceeași natură, HGA 70 și HGA 72. Aceasta arată că posibilitățile sistemelor cu cuptor cu tub de grafit încă nu sînt epuizate.

Desigur analistul nu trebuie să se decidă imediat pentru cuptorul cu tub de grafit, sistemul de adaptat trebuie ales în funcție de necesitățile impuse de natura determinărilor ce trebuie efectuate, pentru a nu duce la cheltuieli inutile, sistemele cu cuptor fiind în prezent cele mai scumpe.

Dacă pînă aici s-au arătat posibilitățile și avantajele pe care le oferă diversele sisteme de atomizare fără flacără, față de folosirea sistemelor clasice cu flacără, este cazul să se facă o scurtă privire și asupra dificultăților pe care le pot prezenta aceste sisteme.

Deoarece cu toate că reprezintă cu certitudine un pas înainte în lărgirea posibilităților de utilizare și aplicare a spectrofotometriei de absorbție atomică, aceste sisteme prezintă unele limitări în utilizare comparativ cu folosirea flăcărilor.

În primul rînd reproductibilitatea este inferioară, fiind cuprinsă între $\pm$ 3 și $\pm$ 5% în cele mai bune cazuri, dar după cum s-a arătat, în cazul benzii de tantal, valoarea aceasta poate atinge cifra de $\pm$ 10%. Pentru modelul 63 V, se pretinde o valoare de $\pm$ 4%. Aceasta se datorează în primul rînd dificultăților de a reproduce cantități foarte mici de probă. O micropipetă are rareori o precizie mai bună de $\pm$ 1%. De asemenea dificultatea de a depune pe sistemul de atomizare proba cu precizie în același loc, poate influența negativ asupra reproductibilității rezultatelor.

Sistemele de atomizare fără flacără sînt foarte sensibile la contaminări, este cunoscut faptul că în praful laboratoarelor sînt prezente elemente, ca: fier, calciu, magneziu, sodiu, potasiu, siliciu, lucru de care trebuie să se țină seama.

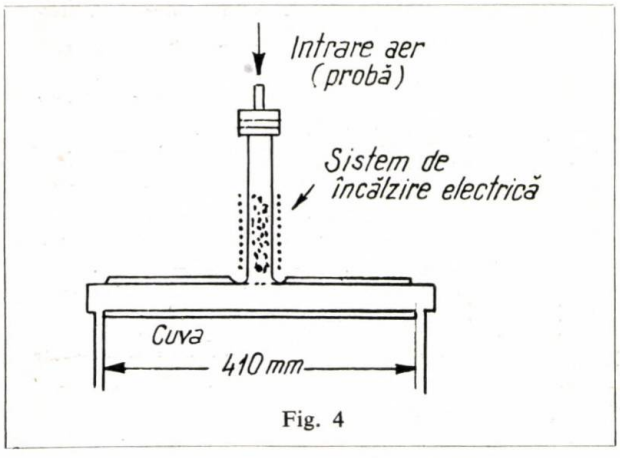


Fig. 4

Unele elemente formează carburi și nitruri deosebit de stabile cum sînt în special cele de titan, zirconiu hafniu, nichel și tantal, toate avînd temperaturi de topire peste 2200°K. De aceea este indicată folosirea, ca gaz protector, a argonului în locul azotului, evitîndu-se astfel formarea nitrurilor.

Este posibilă și evitarea formării carburilor, folosind o substanță oxidantă, dar utilizarea ei duce implicit la scurtarea vieții sistemelor care utilizează grafitul (bagheta sau tubul).

Unii compuși metalici se volatilizează sau sublimă la temperaturi inferioare temperaturii normale de atomizare, neobținîndu-se nici un semnal, sau un semnal foarte slab. Ca exemple de acest fel pot fi date clorurile de aluminiu, fier, cupru, nichel și arsen.

Înlăturarea acestor neajunsuri se realizează prin trecerea în prealabil a clorurilor respective în azotați sau oxizi. La analiza substanțelor organice, se produce fum și ceață în cantități care pot da absorbții nespecifice. Acest inconvenient se înlătură prin folosirea unei lămpi de compensație cu hidrogen sau mai bine cu deuteriu, de asemenea cu o trompă de vid se aspiră fumul format din incinta cuptorului cu grafit.

Ținînd seama de aceste dificultăți, se pot obține rezultatele scontate prin folosirea sistemelor de absorbție atomică fără flacără. Trebuie menționat faptul că pînă în prezent numai circa 30 de elemente pot fi analizate prin această metodă.

Deoarece folosirea absorbției atomice fără flacără nu exclude utilizarea flăcărilor, ea constituie numai o metodă complementară, foarte utilă în anumite cazuri, mărind considerabil domeniul aplicativ al spectrofotometriei de absorbție atomică.

Astfel o aplicație deosebit de importantă este aceea din biologie, putîndu-se urmări modul în care muncitorii din industrie, au sau nu în lichidele biologice din organism (urină și sînge) un conținut de metale grele, ca: plumb, crom, cadmiu, argint și mercur, bismut și arsen [15]. De asemenea are aplicații la urmărirea gradului de poluare a apelor potabile cu metale grele [16], cum ar fi Fe, Mn, Cu, Cd și Al și la urmărirea Cu și Sr în lapte. Acestea sînt cîteva din aplicațiile cu foarte mare răspîndire.

Există o posibilitate de a analiza gradul de poluare a aerului, direct cu un dispozitiv de atomizare fără flacără [17], descris în figura 4. Aerul intră printr-o țeavă unde este preîncălzit, ajungînd apoi la o temperatură de atomizare a metalelor într-o incintă în drumul radiației spectrofotometrului.

Cea mai importantă aplicație industrială o constituie analiza unsorilor și a produselor petroliere [18] în special la determinarea directă a metalelor, ca: argint, aluminiu, cupru, crom, magneziu, nichel și plumb.

Acest lucru a devenit posibil prin aceea că probele pot fi injectate direct (cu o microseringă), în cuptorul cu grafit sau în bagheta de cărbune, cantitatea de probă fiind de la 0,5 pînă la 1,0 µl, pentru un conținut în metal între 0,2 și 15 µg/ml.

Operația de uscare, calcinare și atomizare a unei astfel de probe durează de regulă cel mult 30 s.

În cazul unor uleiuri vîscoase, sau a unsorilor, se procedează de regulă la o diluare, respectiv dizolvare în xilen, la un raport de 50:50 probă/xilen.

Reproductibilitatea unor astfel de determinări este de regulă mai bună de ± 4%. Datorită rapidității cu care se efectuează determinarea, și a faptului că se exclude cu desăvîrșire un pretratament chimic al probei, se realizează economii deloc neglijabile.

Metoda poate fi aplicată la detectarea urmelor de metale din lubrifianți, din uleiuri distilate și din cele aditivate.

Sistemul de atomizare fără flacără are un avantaj net asupra sistemului clasic cu flacără în acest caz; astfel în cazul flăcărilor proba trebuie adusă într-un solvent adecvat, natura diferită a probelor de analizat (natura diferită a uleiurilor), poate produce interferențe fizice din cauza diferențelor de viteză de aspirație care se datorează diferențelor de viscozitate a probelor și deosebirilor de tensiune superficială, în special față de etaloane care se realizează de regulă cu compuși organometalici solubili. Din această cauză la analize de finețe se preferă calcinarea în prealabil a probei și solubilizarea cenușii prin procedeele cunoscute, ceea ce desigur cere mult timp, cheltuieli de energie și reactivi.

De aici rezultă, deci, imediat avantajul oferit de atomizarea fără flacără, în care toate aceste operații sînt excluse. Ca gaz protector se folosește argonul, azotul sau heliul. Practic se operează în două moduri, fie se diluează probele cu 50% xilen, fie se impregnează în prealabil suportul de grafit cu xilen (3 µl xilen pentru 0,5 µl probă). După care se face programarea (temperatură/timp pentru uscare, ardere, atomizare) pentru fiecare element în parte, aceasta fiind în funcție de caracteristicile dispozitivului de atomizare fără flacără folosit și de spectrofotometrul utilizat.

Ceea ce e foarte interesant, este faptul că pentru etalonare este posibil să se folosească și soluții apoase.

De regulă zincul, argintul, nichelul, aluminiul și magneziul se pot analiza foarte bine pe această cale, prin diluare prealabilă 50% în xilen și folosind liniile de rezonanță cel mai puțin sensibile.

Cel mai dificil de analizat este vanadiul, de obicei în limitele de 32—20 µg/ml. Aceasta parțial datorită unei vaporizări incomplete, și datorită faptului că temperatura înaltă necesară atomizării vanadiului, facilitează formarea în drumul radiațiilor, a unor particule de cărbune care pot provoca absorbții nespecifice. Limita de detecție pentru vanadiu se situează la 1 µg/ml pentru o probă de 0,5 µl. De asemenea la determinarea vanadiului suporții de grafit se deteriorează mai repede, îndepărtarea vanadiului de pe barele sau tubușorul de grafit fiind mai dificilă. Se recomandă utilizarea unor tuburi sau bare noi pentru fiecare determinare. În tabela 3 sînt date limitele în concentrație de metal care pot fi încă detectate în 0,5 µl probă.

La trasarea curbelor de calibrare este recomandabil să se folosească volume constante de probă etalon în care concentrația metalului variază și în nici un caz etaloane de concentrație constantă în metal și volum variat care se aduce în tubul de grafit sau pe bara de cărbune.

Reproductibilitatea determinărilor este destul de bună, dar diferă de la metal la metal (tabela 4).

În ceea ce privește influența gazului protector, se pare că la determinările de plumb, și de aluminiu

Tabela 3

LIMITA DE DECELARE ÎN 0,5 µl PROBĂ

Metalul	µg/cm³
Argint	0,0004
Aluminiu	0,06
Cupru	0,02
Crom	0,01
Magneziu	0,0001
Nichel	0,02
Plumb	0,01

Tabela 4

REPRODUCTIBILITATEA CE SE POATE ATINGE LA DETERMINAREA METALELOR ÎN PRODUSE PETROLIERE PENTRU UN CONȚINUT DE 2 µg/cm³ Me ÎNTR-O PROBĂ DE 0,5 µl

Metalul	Abaterea, %
Argint	±1,9
Aluminiu	±0,6
Cupru	±1,7
Crom	±2,4
Magneziu	±3,1
Nichel	±1,9
Plumb	±2,1
Zinc	±2,3
Vanadiu*	±4,3

* Pentru un conținut în vanadiu de 5 µg/cm³.

folosirea azotului sau argonului nu aduce după sine nici o diferențiere, în schimb, folosirea heliului are drept consecință o scădere a limitei de decelare cu circa 60%, variațiile mici ale debitului de heliu fiind sesizate. La folosirea argonului sau azotului, variațiile debitului de gaz nu aduc după sine variații sesizabile în detecția semnalului.

În concluzie se poate afirma că absorbția atomică fără flacără a deschis un cîmp vast de cercetare și investigație pentru spectroscopia de absorbție atomică și oferă multe posibilități de elaborare de procedee și tehnici noi de lucru. Pe piață au apărut modele comerciale, dar acestea nu pot reprezenta încă un dispozitiv finalizat care să poată exploata toate posibilitățile oferite de această metodă modernă de analiză.

Bibliografie

1. Bernhard, Welz, Chemietechnik, **1**, 1972, p. 373.
2. Bernhard, Welz, Chemiker Zeitung, **95**, 1971, p. 1.
3. Buttgereit, S., Analysentechnische Berichte, **26**, 1972, p. 3.
4. Bernhard, Welz, Flexibilitate și precizie în spectroscopia de absorbție atomică fără flacără cu cuva tubulară de grafit HGA-72 Conferință Perkin.-Elmer București oct., 1972.
5. Mills, K. J., Spectroscopia de absorbție atomică fără flacără, Conferință Pye Unicam București, apr., 1973.
6. * * * Product line News Varian Techtron 6, feb. 1972, p. 1—6.
7. Schaller, K. H., Essing, H. G., Valentin, H. și Schäcke, G., Z. Klin. Chem. Klin. Biochem., **10**, 1972, p. 434.
8. Brandenberger, H., Chimia **22**, 1968, p. 449.
9. Bernhard, Welz, Atom Absoptions-Spektroskopie — Verlag Chemie GMBH Weinheim 1972, p. 41—45.
10. West, T. S. și Williams, X. K., Analyt. Chim. Acta., **45**, 1969, p. 27.
11. Massmann, H., Spectrochim. Acta., **2313**, 1968, p. 215.
12. * * * Carbon Rod Atomizer Model 61 Varian Tehtron, Prospect Australia.
13. Buttgereit, G., Analysentechnische Berichte, **26**, 1972, p. 3.
14. Thomerson, D. R. și Thomsson, K. C., International Laboratory, mai/iunie 1974, p. 51.
15. Buttgereit, G., Z. für Praxis Klinik Forschung Prävention Begutachtung Rehabilitation, A. W. Gentner Verlag, **10**, 1972, p. 266.
16. Bernhard, Welz, Wiedeking, E., Analysentechnische Berichte **23**, 1971, p. 7.
17. Robinson, J. W. și Slevin, P. J., International Laboratory, ian./feb., 1973, p. 10.
18. Brodie, K. G. și Matousek, J. P., Anal. Chemistry., **43**, 1971, p. 1 557.

* * *

GHEORGHE BALICA
HORIA PÂRVĂNESCU
LUMINIȚA BĂLAN

Contribuții la dozarea spectrofotometrică a sulfatiazolului

D. C. 543. 42. 062: 547. 541. 521

The authors worked out a new method for the spectrophotometric determination of sulphathiazole by using the 8-hydroxiquinoline 5-sulphonic 0.5% acid in NaOH 5%. The LAMBERT-BEER law which is valid for the interval 50—250 micrograms sulphathiazole/ml has been checked. It has been found from the statistical data processing that the determination method suggested was fairly accurate.

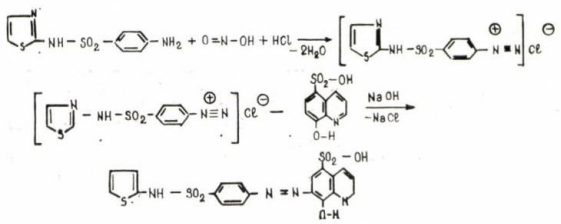
Sulfatiazolul este o sulfamidă heterociclică care se utilizează frecvent sub diverse forme de loțiuni etc.

Literatura de specialitate recomandă pentru dozarea sulfatiazolului în special metode colorimetrice.

Metodele colorimetrice au la bază reacția de diazotare a sulfatiazolului și cuplarea sării de diazoniu cu beta-naftol [1—5], N-etil-alfa-naftilamină [6], dimetil-alfa-naftilamină [7]. Unele metode au la bază reacția de culoare obținută cu *p*-dimetilaminobenzaldehidă cînd se formează baze SCHIFF [8—10].

Cu toate acestea, literatura nu este bogată în date cu privire la dozarea sulfatiazolului. Avînd în vedere unele cercetări anterioare cu privire la identificarea sulfatiazolului prin cromatografia pe hîrtie [11] a unor produși cu activitate biologică [12—13] și a azotiților din apele industriale [14] cu acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic, s-au studiat condițiile de dozare spectrofotometrică a acestei sulfamide heterociclice.

Reacțiile chimice care au loc la dozarea spectrofotometrică a sulfatiazolului prin utilizarea acidului 8-hidroxichinolin-5-sulfonic sînt următoarele:



Reactivii necesari

1. HCl 5%
2. $NaNO_2$ 0,5% soluție proaspăt preparată
3. Acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic soluție 0,5% în NaOH 5%.

Soluție-etalon de sulfatiazol: 100 mg de sulfatiazol farmaceutic s-au adus cu alcool etilic 95% la un balon cotat de 100 ml.

Modul de lucru

Într-un balon cotat de 25 ml se pipetează 0,5 ml de soluție-etalon de sulfatiazol, 1 ml de soluție de HCl 5% și apoi se pipetează în picături 1 ml de soluție de $NaNO_2$ 0,5%. Se pune dopul, se agită și se lasă 3 min la temperatura camerei. După aceea se adaugă picătură cu picătură 1 ml de soluție alcalină de acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic. După 10 min de repaus la temperatura camerei se aduce cu apă distilată la semn. Se omogenizează bine și se citește extincția la 530 nm.

S-a studiat variația extincției în funcție de timp, valoarea extincției rămînînd constantă după 5 min (fig. 1).

S-a studiat variația extincției în funcție de lungimea de undă în domeniul 350—850 nm (maximum la 500 nm, fig. 2).

S-a cercetat și variația extincției în funcție de concentrație, constatîndu-se că legea Lambert—Beer se verifică în domeniul 50—250 micrograme/ml sulfatiazol (fig. 3).

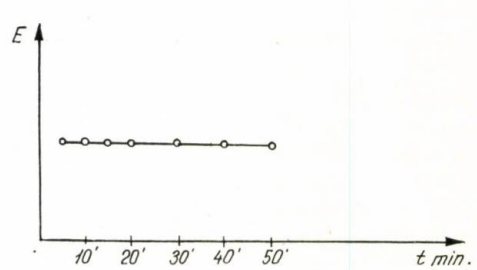


Fig. 1. Variația extincției în funcție de timp.

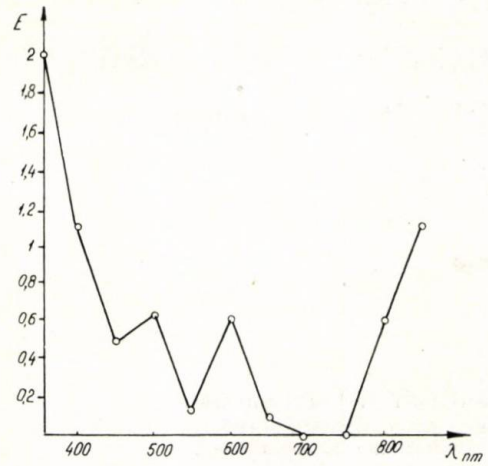


Fig. 2. Variaţia extincţiei în funcţie de lungimea de undă.

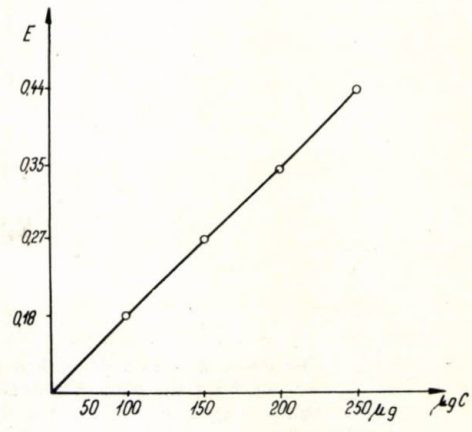


Fig. 3. Variaţia extincţiei în funcţie de concentraţie.

Tabela 1

PRELUCRAREA STATISTICĂ A REZULTATELOR

Nr. crt.	A µg	Xi µg	$\overline{X}$ µg	$X—Xi$ µg	S	Sx	tg 5%	t găsit	ε	$\overline{X} \pm \varepsilon$	K
1	200	197	197	0	2,598	1,16	2,78	2,58	3,224	197±3,224	4
2	—	200	—	—3	—	—	—	—	—	—	—
3	—	200	—	—3	—	—	—	—	—	—	—
4	—	194	—	+3	—	—	—	—	—	—	—
5	—	197	—	0	—	—	—	—	—	—	—

Pe o soluţie-standard de sulfatiazol s-a efectuat un număr de cîteva dozări spectrofotometrice. Rezultatele analitice şi prelucrarea datelor statistice sînt redate în tabela 1.

Calcul

$$\text{micrograme sulfatiazol} = \frac{50}{17}(2E—3)$$

E — extincţia probei

Concluzii

1. S-a stabilit o nouă metodă de dozare spectrofotometrică a sulfatiazolului, avînd la bază reacţia de diazotare şi cuplare a sării de diazoniu cu acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic în soluţie alcalină cu formare de azocoloranţi.

2. S-a verificat legea Lambert-Beer pentru intervalul 50—250 micrograme de sulfatiazol.

3. Din prelucrarea datelor experimentale reiese faptul că metoda este exactă.

4. Tehnica de lucru este destul de comodă; acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic se poate utiliza în orice laborator putînd fi obţinut prin sulfonarea oxinei.

5. Acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic prezintă avantajul de a fi un reactiv foarte stabil în timp faţă de beta-naftol şi alţi reactivi recomandaţi de literatură care sînt uşor degradabili în timp.

Bibliografie

1. Farmacopeea Română — Ediţia a VIII-a, Ed. med., Bucureşti 1965, p.676
2. Wankmuller A. Naturwissenschaften, **39**, 1952, p. 302.
3. Wagner, G. Arch. Pharm. **285**, 1952, p. 409.
4. Pawelezyk, E. Plotkowiakowa Z., Pozn. Tow. Przyj. Nank Proce Komisje Farm, Pharmacopocial Commision Works, **1**, 1963, p.79
5. Pawelezyk, E., Plotkowiakowa, Z. Chem. Anal., **9**, 1964, p. 1109.
6. Ekman, B. Acta Chem. Scand., **383**, 1948, p. 2.
7. Stoel, A. E. Nature, **168**, 1951, p. 877
8. Morris C. J. O., J. Biochem., **35**, 1941, p. 952.
9. San, G. L. Ultee, A. J. Nature, **169**, 1952, p. 586
10. Fiebig, A., Felezak, J., Janicki, S., Starostka, K. Acta Polon. Pharm. XXVIII, nr. 1, 1971, p. 19—22.
11. Balica, G. Vărzaru A., Revista de Chimie, **25**, nr. 3, 1974, p. 249.
12. Balica, G., Ştefan, Il., Revista de Chimie, **24**, nr. 5, 1973, p.390.
13. Balica, G. Consfătuirea „Aspecte actuale ale asistenţei cu medicamente" Brăila, 27. X. 1973; Noi aplicaţii a unor derivaţi ai 8-hidroxichinolinei în chimia analitică.
14. Balica, G., Pârvănescu, H., Bălan, L. Igiena (sub tipar).

CONSTANTIN NICULESCU
VICTOR BUCUR

Metoda microscopică de determinare a gradului de impregnare la alumine catalitic-active

D.C. 535. 82: 661. 862. 22

The paper describes an optical microscopic technique, in reflected artificial light, for obtaining the photographical image of the catalyst grains subjected to impregnation. After developing the layer, the degree of impregnation is quantitatively determined, either by planimetry or by some other method.
Correlations among the experimental analytical results and the structural nature of the alumina support, are given.

Numeroase tehnologii de preparare a catalizatorilor pe suport de alumină activă includ o etapă de impregnare a oxidului de aluminiu cu soluțiile unuia sau a mai multor reactanți care, în procesul de prelucrare ulterioară, vor deveni promotori sau substanțe catalitic active. Din punct de vedere tehnologic, atît cunoașterea uniformității suportului ca atare cît și a vitezei optime de contact la interfața solid-lichid, pentru diferite concentrații ale soluțiilor de reactanți, prezintă o importanță deosebită, ambele condiționînd realizarea unei distribuții cît mai uniforme a componentelor active în masa suportului. Urmărirea vitezei de adsorbție a reactanților prin metodele chimice clasice este anevoioasă și nu conduce întotdeauna la rezultate concludente; în schimb, folosirea unor metode fizice, între care și microscopia optică, permite obținerea, în anumite condițiuni, a unor informații importante.

În această lucrare este prezentată o metodă de lucru aplicată curent în studiul microscopic de laborator al impregnării unor suporți, metodă care prezintă avantajul că nu afectează starea fizică a granulelor.

În principiu, la examinarea în lumină reflectată, la microscopul optic, granulele de suport neimpregnat prezintă o spărtură neuniformă, a cărei rugozitate este condiționată în primul rînd de compoziția de fază a aluminei; astfel, în timp ce la aluminele cu structură preponderent pseudoböhmitică ruptura este mai compactă și cu aspect sticlos, aluminele bayeritice prezintă secțiuni cu aspect microcristalin, puternic refringente însă mai afînate.

Observarea microscopică a repartiției agenților de impregnare în masa granulei de alumină fără o prelucrare prealabilă a acesteia este posibilă numai în cazul în care substanțele folosite lasă o urmă colorată fie ca urmare a adsorbției în fază lichidă, fie după un tratament termic ulterior, dacă acesta este însoțit de formarea unor compuși de culoare mai închisă (de exemplu oxizi metalici obținuți prin calcinare).

În cazul în care substanța adsorbită de suportul de alumină este incoloră sau culoarea ei nu poate fi sesizată datorită concentrațiilor uzuale foarte mici, pentru punerea în evidență se recurge la efectuarea unor reacții de culoare specifice unuia dintre ionii adsorbiți. Se înțelege că, pe de o parte datorită complexității tehnologiilor de preparare a catalizatorilor pe suport de oxid de aluminiu și implicit a folosirii unui mare număr de cationi și pe de altă parte datorită multitudinii de reactivi utilizați în chimia analitică, stabilirea unei metode unice de „revelare" a substanței adsorbite nu este posibilă; modul de lucru optim va fi apreciat și testat de la caz la caz.

În plus, se menționează că efectuarea reacțiilor de identificare prin schimbare de culoare, cu ajutorul reactivilor organici specifici, la interfața solid-lichid, în prezența unei substanțe cu suprafață mare de adsorbție, cum este alumina, este întovărășită uneori de fenomene secundare care, prin estomparea sau modificarea tentelor, pot erona rezultatele. Pentru acest motiv, în lucrările efectuate, pentru aprecierea nivelului de impregnare cu reactant al granulelor de suport, au fost aplicate metode de identificare clasice, chiar dacă specificitatea lor este mai redusă: astfel, în studiul impregnării oxidului de aluminiu cu săruri solubile de argint, mercur, staniu, plumb sau bismut în scopul obținerii unor catalizatori de prelucrare a produselor petroliere, cele mai bune performanțe au fost obținute precipitînd sulfurile respective în masa granulei de catalizator prin tratarea cu hidrogen sulfurat sau sulfură de amoniu. Acest caz va fi prezentat în cele ce urmează.

Modul de observare și fotografiere

Granulele de suport supuse procesului de impregnare sînt prelevate din sistemul cinetic de laborator sau din fluxul tehnologic industrial împreună cu o mică cantitate din soluția de recirculare. După o spălare superficială, proba este contactată cu o soluție saturată de hidrogen sulfurat timp de 60 min, stabilit ca suficient pentru obținerea intensității maxime de înnegrire a granulelor ca urmare a formării sulfurii cationului respectiv; granulele se păstrează în soluția în care a fost realizată reacția pînă în momentul efectuării observațiilor.

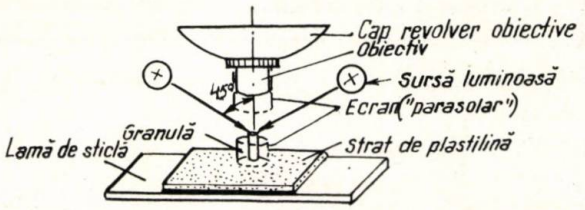
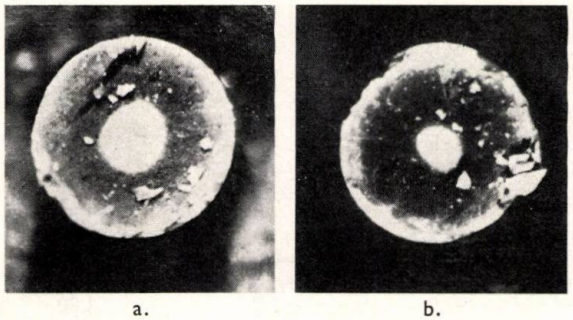


Fig. 1. Dispunerea granulei de suport şi a surselor luminoase.



a. b.

Fig. 2. Pătrunderea uniformă a agentului de impregnare în masa suportului.

În lucrările de laborator a fost folosit un microscop de cercetare din producţia internă I.O.R./M.C.-1; în acelaşi scop poate fi utilizat oricare alt tip de microscop prevăzut cu aparatura necesară executării microfotografiilor. După realizarea rupturii perpendicular pe generatoare, granulele de suport sînt plasate vertical pe platina aparatului, prin înfigere pe un strat de plastilină cu grosimea de 3—4 mm. (fig. 1). Pentru iluminare se folosesc două surse de 6 V/30 W alimentate la transformatorul microscopului şi plasate faţă de axul optic sub un unghi de circa 45°, la o distanţă de granulă de aproximativ 80 mm. Această distanţă este necesară şi suficientă pentru ca preparatul să nu se usuce timp de 2—3 min, deoarece s-a constatat că intensitatea de înegrire a zonei de sulfură scade pe măsură ce granula pierde în umiditate: de aceea, suprafaţa granulei nu va fi uscată decît în momentul observaţiei sau fotografierii, cu ajutorul unei fîşii de hîrtie de filtru.

Pentru evitarea apariţiei unor reflexe parazitare din alte surse luminoase, lucrările se execută într-o cameră obscură iar în jurul granulei şi a ocularului se plasează tuburi de protecţie „parasolar" de culoare negru-mat. În vederea atenuării efectului de „adîncime", datorită diferenţelor de distanţă dintre planul obiectivului şi diferite puncte ale suprafeţei granulei, se preconinează ca atît observarea, cît şi fotografierea să se efectueze la puteri de mărire relativ scăzute, respectiv de 60—100×; în acest scop se vor utiliza obiectivele apocromate de 6—10× şi ocularele cu corecţie de sfericitate şi cromatism CPL 10. Drept ocular fotografic se recomandă folosirea unui ocular Huygens 5× cu deschidere cît mai mare.

Primele concluzii asupra procesului de impregnare rezultă chiar la simpla observare a secţiunii granulelor. Astfel, la o impregnare eficace, frontul de reactant se dispune după o geometrie regulată, urmînd conturul exterior al granulei (fig. 2 a, b), în timp ce în cazul unei prelucrări sau formări defectuoase a suportului, impregnarea granulelor se face în zone preferenţiale (fig. 3 a, b); în prezenţa fisurilor, datorită prelingerii soluţiilor în lungul acestora, impregnarea decurge superficial chiar la o concentraţie mare în reactant (fig. 3 c).

Fotografierea secţiunii granulei se realizează după stabilirea clarităţii maxime a imaginii şi uscarea superficială a rupturii. Experimental, în acest scop a fost utilizată o peliculă cu sensibilitate redusă (5°DIN), de tipul celei folosite pentru obţinerea microfilmelor documentare, caracterizată printr-o granulaţie foarte fină; aceasta a solicitat timpi de expunere de 3"—6". Evident, pentru obţinerea unor imagini cît mai explicite, timpul de expunere se va prelungi cu pînă la 30% în cazul granulelor mai puternic impregnate, deci cu o zonă de înnegrire mai mare.

Prelucrarea peliculei în vederea obţinerii negativului se va face cu o deosebită atenţie, recomandabil la întuneric complet, iar uscarea se va realiza la temperatura camerei, într-o încăpere lipsită de praf.

Aspecte cantitative

Ca mărime reprezentativă a gradului de impregnare a suportului de alumină catalitic activă a fost luat în consideraţie raportul mediu procentual dintre suprafaţa „relevată", înnegrită, a granulei şi suprafaţa totală a acesteia. Pentru aprecierea acestui raport, după obţinerea peliculei sînt posibile mai multe procedee şi anume;

— proiectarea imaginii granulei şi planimetrarea conturului exterior şi al zonei impregnate;

— proiectarea imaginii granulei pe o hîrtie cu densitate constantă, copierea şi decuparea îngrijită a conturului exterior şi a zonelor impregnate şi cîntărirea precisă a acestora;

— fotografierea imaginii, decuparea zonelor menţionate şi cîntărirea lor.

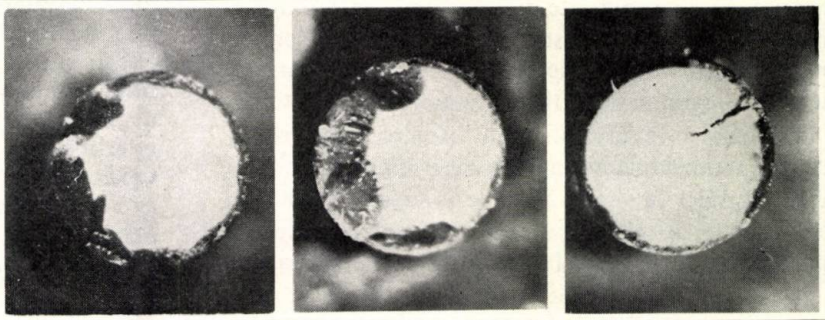


Fig. 3. Pătrunderea preferenţială a agentului de impregnare în granulă:
a, *b* — impregnare neuniformă;
c — efectul curgerii prin fisuri.

Tabela 1

REZULTATE EXPERIMENTALE LA DETERMINAREA GRADULUI DE IMPREGNARE A UNEI ALUMINE CATALITIC — ACTIVE

Nr. granulă	Greutatea decupajelor, g			Gradul de impregnare, %	X_i	$(\bar{X} - X_i)^2$
	total granulă	zona neimpregnată	zona impregnată			
1	0,18300	0,01530	0,16770	92,2	+4,3	18,50
2	0,17330	0,01820	0,15510	89,6	+1,7	2,90
3	0,17660	0,02362	0,15298	86,6	—1,3	1,69
4	0,18031	0,02774	0,15257	84,7	—3,2	10,24
5	0,18113	0,01215	0,16898	93,2	+3,3	10,88
6	0,16800	0,01430	0,15370	91,6	+3,7	13,72
7	0,18088	0,00719	0,17369	96,1	+8,2	67,20
8	0,18064	0,02156	0,15908	88,2	+0,3	0,09
9	0,18258	0,01896	0,16362	89,5	+1,6	2,56
10	0,18700	0,00900	0,17800	95,2	+7,3	53,35
11	0,17259	0,03660	0,13599	78,8	—9,1	82,80
12	0,18800	0,01535	0,17265	91,8	+3,9	15,18
13	0,17966	0,02722	0,15244	85,0	+2,9	8,38
14	0,18033	0,02823	0,15210	84,4	—3,5	12,21
15	0,17018	0,02621	0,14397	83,9	—4,0	16,00
16	0,17620	0,01915	0,15705	89,2	+1,3	1,69
17	0,17673	0,02957	0,14721	83,5	—4,4	19,30
18	0,17935	0,02351	0,15584	86,8	—1,1	1,21
19	0,16505	0,02052	0,14453	87,6	—0,3	0,09
20	0,16963	0,01250	0,15713	92,7	+4,8	23,00
21	0,17410	0,01780	0,15630	89,9	+2,0	4,00
22	0,17840	0,02910	0,14930	83,8	—4,1	16,78
23	0,17111	0,02695	0,14416	84,3	—3,6	12,90
24	0,18100	0,01794	0,16306	90,1	+2,2	4,82

$\bar{X}$ = valoarea medie a gradului de impregnare = 87,9%

Toate cele trei procedee au fost aplicate comparativ: în primă instanţă s-a stabilit că determinarea gradului de impregnare prin cîntărirea decupajelor fotografice este cea mai puţin indicată deoarece pe de o parte hîrtia fotografică uzuală prezintă o densitate inconstantă iar pe de altă parte, cum metoda este statistică, ea presupune un consum mare de material fotosensibil şi implicit un cost ridicat al analizei. Faţă de aceasta, aprecierea gradului de impregnare a suportului prin planimetrarea suprafeţelor pare un procedeu mai simplu; în realitate, el este atît de laborios, încît, datorită timpului solicitat este neeconomic. Pentru acest motiv, în determinările de laborator s-a procedat la proiectarea imaginilor granulelor de alumină impregnată pe o foaie de hîrtie, desenarea contururilor, decuparea îngrijită a acesteia şi cîntărirea ei.

Proiecţia peliculei la mărimea dorită se realizează în condiţii optime cu ajutorul unui aparat de tip Lector 1/I.O.R. folosit curent în documentaristică, sau, în lipsa acestuia, cu un aparat de fotocopiat obişnuit.

Hîrtia utilizată pentru copierea imaginilor va fi aleasă cu o deosebită atenţie, deoarece ea trebuie să prezinte o densitate constantă pe tot timpul lucrării; prin încercarea cîtorva sorturi s-a stabilit ca cea mai indicată, diagrama de hîrtie utilizată în înregistratoare.

În tabela 1 se prezintă spre exemplificare, rezultatele experimentale obţinute la determinarea gradului de impregnare a unei alumine — suport. Conform acestor date, rezultă o valoare medie a gradului de impregnare de 87,9% şi o eroare medie pătratică:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_1^n (\bar{X} - X_i)^2}{n}} = \sqrt{\frac{400,50}{24}} = \pm 4,09$$

Dispersia medie, de aproape 4,1 procente, este la prima vedere, foarte mare: trebuie ţinut cont însă că, în general, precizia metodelor microscopice este mai limitată decît a altor metode fizice, fiind apreciată la circa 5% chiar în cazul unor tehnici de lucru mai simple. Datele prezentate în tabelă se referă la media determinării gradului de impregnare a 24 granule de suport; din lucrările efectuate s-a constatat că precizia metodei nu este ameliorată esenţial în cazul aspectării unui număr mai mare de granule, experimental stabilindu-se ca satisfăcătoare examinarea a 20—25 particule de extrudat.

Pe de altă parte s-a constatat că dacă pentru aceeaşi alumină valorile erorii medii patratice se menţin în limite strînse, indiferent de gradul de impregnare la care aceasta este supusă, în schimb eroarea poate prezenta valori sensibil diferite de la un suport la altul, în funcţie de natura structurală a aluminei (astfel, la un extrudat bayeritic, dispersia este de ordinul a 10—15%). Această observaţie pare să ateste faptul că în cazul determinărilor microscopice a gradului de impregnare, valoarea abaterii medii patratice nu este condiţionată esenţial de erorile de metodă cît de caracteristicile de natură texturală ale suportului de alumină catalitic activă. În acest fel, metoda descrisă oferă tehnologului nu numai informaţii referitoare la gradul şi uniformitatea impregnării, dar rezultatele analitice experimentale devin corelabile cu alte proprietăţi de structură şi textură ale suportului, permiţînd lărgirea cîmpului de investigaţii într-un domeniu mult mai vast.

* * *

GEORGE E. BAIULESCU
VASILE V. COȘOFREȚ
CAROL CRISTESCU

Un nou electrod selectiv pentru ioni de argint cu membrană lichidă

D.C. 647.257.1:546.75

A new liquid ion selective electrode for Ag^+ has been proposed. The electrode has a good selectivity. Among the testing ions only Hg^{2+} interferes in the Ag^+ determinaton, probably due to the formation of a more stable complex compound.

În ultimii ani s-au realizat numeroase tipuri de electrozi ion-selectivi care au fost dezvoltați ca senzori analitici, capabili să determine selectiv activitățile unor specii ionice [1—8]. Un nou tip de electrod ion-selectiv a fost introdus de R ů ž i č k a și colaboratorii săi și dezvoltat pentru Ca^{2+}[9]. Acești autori găsesc o corelație între datele de extracție și funcția de electrod, ideea fiind materializată experimental cu solvenți organici conținînd ca specii electroactive ditizonați și dietilditiocarbamați metalici [10—12]. Acest nou tip de electrod ion-selectiv este format dintr-un film de lichid organic care este adsorbit pe suprafața unui material conductor. Faza organică este nemiscibilă cu apa, iar materialul conductor suficient de organofil pentru a preveni un contact fizic direct cu soluția apoasă de măsurat. Dacă faza organică nu este „dotată" cu o specie electroactivă nu se stabilește un potențial de membrană. Există și alte posibilități, decît cea a folosirii chelaților metalici drept specii electroactive. De exemplu, R ů ž i č k a și R a l d [13] au realizat un electrod I^--selectiv, folosind ca fază organică o soluție de iod în benzen. Recent, a fost obținut și studiat un nou electrod-membrană Cu^{2+} -selectiv în stare lichidă [14], realizat prin impregnarea unei bare de grafit cu o soluție de ditizonat de cupru (II) în xilen.

În prezenta lucrare se propune un nou electrod selectiv pentru ionii de Ag^+, cu membrană lichidă, obținut prin impregnarea unei bare de grafit cu chelatul de argint al 2(2′,3′,5′-tri-*o*-benzoil-β-D-ribofuranozil)-5-tioxo-6-benzil-tio-as-triazin-3,5 (4 H) dionei (*R*) în cloroform.

Partea experimentală și rezultate

Aparatură și reactivi

Măsurătorile directe de f.e.m. și de *p*H s-au făcut cu un *p*H-metru MV 84 (Clamann & Grahnert-Dresden), și ca potențiometru Servogor S (Goerz-Electro) iar curbele de titrare potențiometrică s-au trasat, utilizînd un *p*H-metru titrator TTT1, prevăzut cu autobiureta ABU 12, și înregistratorul titrigraf SBR 2c (Radiometer). Ca electrod de referință s-a folosit electrodul saturat de calomel (E.S.C.) tip K 401 (Radiometer). E.S.C. s-a conectat la soluția de titrat printr-o punte de KNO_3 1 M.

Toți reactivii au fost de puritate analitică (Merck și Reactivul), iar 2(2′, 3′,5′-tri-*o*-benzoil-β-D-ribofuranozil)-5-tioxo-6-benzil-tio-as-triazin-3,5 (4 H) diona (R) a fost obținut și caracterizat de C r i s t e s c u [15].

Prepararea membranei lichide

Într-o pîlnie de separare de 100 cm^3 se introduc 10 cm^3 $AgNO_3$ 10^{-2}M și 20 cm^3 reactiv *R* 5.10^{-2}M în $CHCl_3$. După 5 minute de agitare, cele două faze se separă. Operația se repetă de 3 ori cu aceeași fază apoasă. Extractele se reunesc într-o altă pîlnie de separare în care s-au introdus 3 g Na_2SO_4 anhidru. După agitare și limpezirea fazei organice, aceasta se trece într-un balon cotat de 100 cm^3, aducîndu-se la semn cu $CHCl_3$. Chelatul de argint a reactivului *R* are o concentrație de 10^{-3}M. Soluția de concentrație 10^{-4} M utilizată în cazul de față s-a obținut din aceasta prin diluție cu $CHCl_3$.

Construcția electrodului

Electrodul s-a construit așa cum se arată în figura 1 și cum s-a descris anterior [16].

El constă din două părți demontabile din teflon, una principală *A* și una secundară *B* care sînt fixate prin înșurubare. La capătul inferior al tubului de

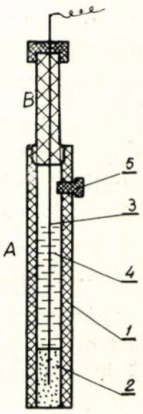


Fig. 1. Construcția electrodului selectiv pentru ioni de Ag^+, cu membrană în stare lichidă:
A — corpul principal al electrodului; *B* — partea secundară a electrodului; *1* — tub de teflon; *2* — bară de grafit; *3* — fir de oțel inoxidabil; *4* — soluție internă (fază organică); *5* — orificiu cu dop.

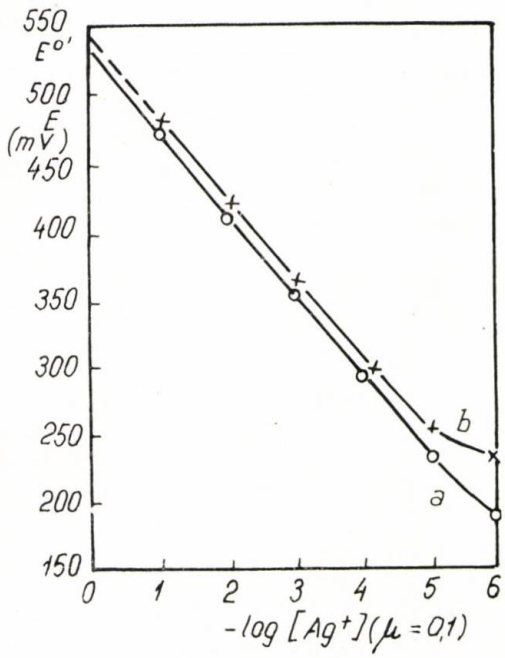


Fig. 2. Răspunsul electrodului la soluții apoase de $AgNO_3$:
a — fază organică internă 10^{-4} M; *b* — fază organică internă 10^{-3} M.

teflon *1* (l = 70 mm) s-a plasat o bară de grafit *2* (l = 15 mm, ⌀ = 6,5 mm) în care s-a înșurubat un fir de oțel inoxidabil *3* (l = 110 mm, ⌀ = 1,5 mm) ce pătrunde prin bara de teflon superioară *B* și capacul ei. Prin folosirea acestui fir de oțel inoxidabil, electrodul intern de referință s-a eliminat. Lateral, tubul de teflon *1* prezintă un orificiu cu dop *5* necesar umplerii electrodului cu soluția organică *4*. Electrodul astfel obținut se păstrează în aceeași fază organică ca cea internă, iar între măsurători se spală cu apă distilată.

Funcția de electrod

Pentru a arăta dependența potențialului de electrod în funcție de concentrația Ag^+, s-a folosit o celulă electrochimică de tipul:

Electrod selectiv pentru ioni de Ag^+, cu membrană în stare lichidă	$Ag^+(C_{Ag^+}), \mu = 0,1(KNO_3)$	KNO_3 1M	ESC (I)

unde

C_{Ag^+} variază în limitele 10^{-1}—10^{-6} M.

F.e.m., E_I, a celulei electrochimice (I) este dată de ecuația:

$$E_I = E^{0'} + 0,059 \log [Ag^+] \qquad (1)$$

în care $E^{0'}$ reprezintă potențialul-standard al celulei care înglobează și potențialul standard aparent, E^0, al electrodului selectiv pentru ioni de Ag^+ cu membrană în stare lichidă.

În figura 2 se reprezintă E_I—log $[Ag^+]$.

Curba *a* reprezintă funcția de electrod, cînd soluția internă (faza organică) folosită are concentrația 10^{-4}M, iar curba *b* funcția de electrod pentru cazul unei soluții interne de concentrație 10^{-3}M.

Domeniul liniar de răspuns al electrodului în cazul utilizării unei soluții interne de 10^{-4}M este cuprins între 10^{-1}—10^{-6}M Ag^+. Prin extrapolarea curbei *a* din figura 2 la $[Ag^+] = 1$ se obține un potențial standard aparent al electrodului-membrană, față de E.S.C. în condițiile utilizării celulei (I). Acest potențial are valoarea $E^{0'} = +534$ mV, valoare ce depinde însă de concentrația fazei organice interne. Prin modificarea acestei concentrații panta funcției de electrod nu se modifică, ea rămînînd de 59 mV/decadă de concentrație. Curbele din figura 2 s-au trasat la tărie ionică constantă (μ = 0,1) menținută cu KNO_3.

Influența pH-ului

Efectul *p*H-ului asupra potențialului de membrană, pentru trei concentrații diferite de $AgNO_3$ este arătat în figura 3.

*p*H-ul probelor s-a ajustat prin adaos de NaOH 10^{-1}M sau HNO_3 10^{-1}M. Variația *p*H-ului în domeniul 3—8 nu afectează potențialul de membrană. La *p*H > 8 potențialul de membrană descrește datorită precipitării argintului și deci diminuării concentrației ionilor de Ag^+. Desigur, *p*H-ul la care începe precipitarea depinde de concentrația argintului prezent în probă.

Răspunsul dinamic al electrodului

Cînd un electrod ion-selectiv este utilizat la controlul concentrației unei specii ionice dintr-un proces de reacție sau ca electrod indicator într-o titrare potențiometrică, răspunsul dinamic caracteristic este un factor foarte important de care trebuie să se țină seama.

Caracteristicile de răspuns ale electrodului s-au evaluat introducînd electrodul în soluții de concentrații diferite de $AgNO_3$ (de obicei de 10 ori mai mari) și înregistrînd valorile f.e.m. în funcție de timp. Timpii de răspuns ai electrodului în soluții diluate (10^{-5}—10^{-6}M) au fost de aproximativ 2 min, iar în soluții concentrate (10^{-1}—10^{-4}M), potențialul de membrană atinge o valoare de echilibru în cîteva secunde. F.e.m. au

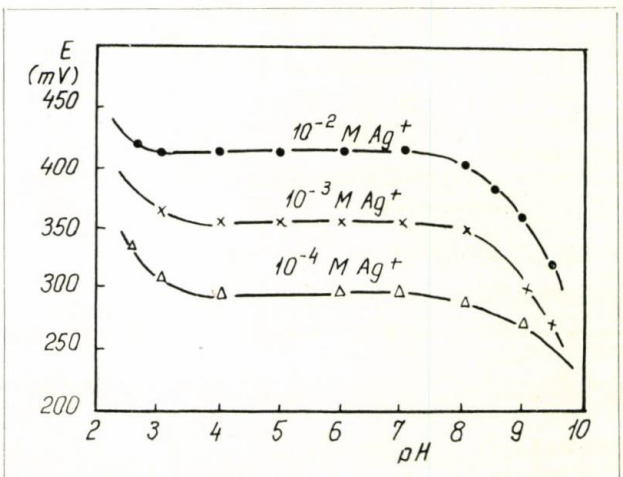


Fig. 3. Influența *p*H-ului în răspunsul electrodului.

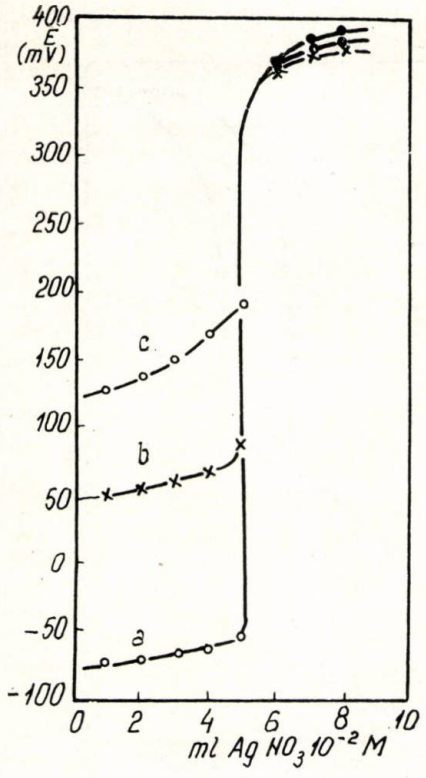


Fig. 4. Titrarea halogenurilor de potasiu (5.10^{-3} M) cu $AgNO_3$ 10^{-2} M; *a* — KI; *b* — KBr; *c* — KCl.

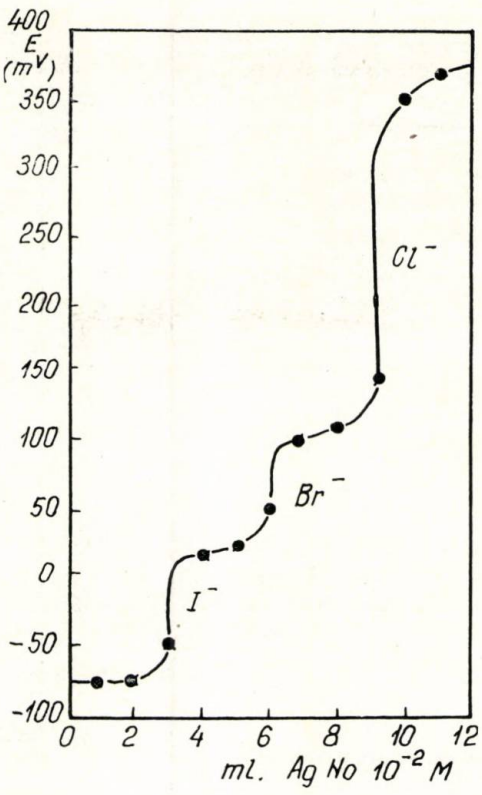


Fig. 5. Titrarea amestecului $I^- + Br^- + Cl^-$ (5.10^{-3} M din fiecare) cu $AgNO_3$ 10^{-2} M

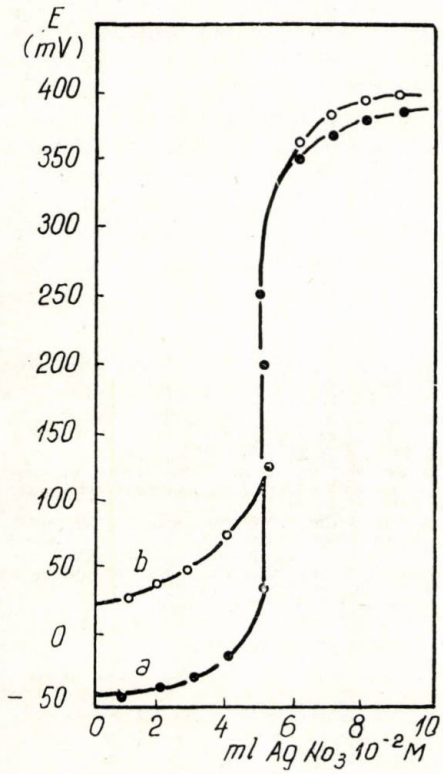


Fig. 6. Titrarea pseudohalogenurilor de potasiu (5.10^{-3}M) cu $AgNO_3$ 10^{-2} M: *a* — *p* KCN; *b* — KSCN.

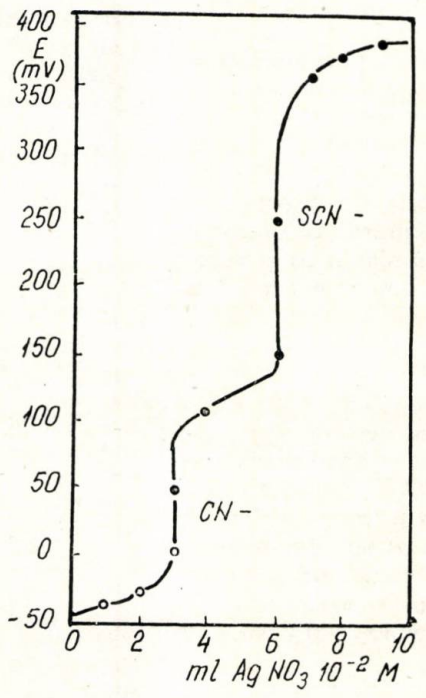


Fig. 7. Titrarea amestecului $CN^- + SCN^-$ (5.10^{-3} M din fiecare) cu $AgNO_3$ 10^{-2} M.

fost înregistrate ținînd cont de acești timpi de echilibrare a membranei.

Selectivitatea electrodului

Coeficienții de selectivitate, $K_{Ag^+, M^{z+}}$ au, fost determinați prin metoda propusă de Srinivasan și Rechnitz [17]. În acest procedeu, potențialul electrodului ion-selectiv într-o soluție conținînd ionii Ag^+ de o anumită concentrație (de ex. 10^{-1}M) este comparat cu potențialul electrodului într-o soluție conținînd cationul interferent, M^{z+}, la aceeași concentrație. Pentru evaluarea coeficienților de selectivitate s-a folosit o celulă electrochimică de tipul:

| Electrod selectiv pentru ioni de Ag^+, cu membrană în stare lichidă | $M^{z+}(C_{M^{z+}} = 0{,}1$ M) | KNO_3 1M | E.S.C. (II)

F.e.m., E_{II}, a celulei electrochimice (II) este dată de ecuația:

$$E_{II} = E^{c\prime} + 0{,}059 \log K_{Ag^+, M^{z+}} [M^{z+}]^{1/z} \quad (2)$$

Din ecuațiile (1) și (2) se obține valoarea coeficientului de selectivitate:

$$\log K_{Ag^+, M^{z+}} = \frac{E_{II} - E_I}{0{,}059} + \log [Ag^+] - \log [M^{z+}]^{1/z} \quad (3)$$

Utilizînd ecuația (3) s-au calculat coeficienții de selectivitate, trecuți în tabela 1.

Electrodul nu prezintă înaltă selectivitate pentru Hg^{2+} și Cu^{2+}. Conform teoriei lui Eisenman [18] referitoare la potențialul de membrană, selectivitatea unui electrod cu membrană lichidă este determinată de coeficientul relativ de repartiție și de mobilitățile ionului interferent, considerate în cazul-limită al disocierii complete.

În cazul acestui electrod, interferența, în special din partea Hg^{2+}, se datorește probabil formării unui complex mai stabil a ionului Hg^{2+} cu reactivul *R*.

Tabela 1

VALORILE COEFICIENȚILOR DE SELECTIVITATE, $K_{Ag^+, M^{z+}}$ PENTRU ELECTRODUL SELECTIV LA Ag^+ CU MEMBRANĂ ÎN STARE LICHIDĂ

Cationul interferent (M^{z+})	E_{II}(mV) în soluție 10^{-1}M	$K_{Ag^+, M^{z+}}$
Sn^{2+}	+86	$<10^{-5}$
Zn^{2+}	+110	$<10^{-5}$
Pb^{2+}	+160	$<10^{-5}$
Co^{2+}	+270	$10^{-3,97}$
Bi^{3+}	+298	$10^{-3,67}$
Cd^{2+}	+288	$10^{-3,66}$
Ni^{2+}	+305	$10^{-3,38}$
Cu^{2+}	+407	$10^{-1,65}$
Hg^{2+}	+507	$10^{-0,04}$

Reproductibilitatea

După o funcționare a electrodului timp de 5 săptămîni, potențialul nu se modifică decît cu ±3 mV. Reproductibilitatea măsurătorilor de potențial s-a testat în domeniul de concentrație 10^{-1}—10^{-6} M Ag^+, la $\mu = 0,1$.

Aplicații analitice

Ionii de Ag^+ reacționează cu numeroși anioni formînd precipitate greu solubile în soluții apoase și, ca urmare, electrodul a putut fi folosit cu bune rezultate ca electrod indicator la determinarea indirectă a concentrației anionilor Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, S^{2-} etc.

În toate cazurile, soluția de azotat de argint (titrant) a fost 10^{-2}M, iar soluțiile de titrat au fost 5.10^{-3}M.

În figura 4 se dau curbele de titrare potențiometrică ale I^-, Br^- și Cl^- (curbele *a*, *b*, și respectiv *c*), iar în figura 5 curba de titrare potențiometrică a amestecului $I^- + Br^- + Cl^-$.

Figura 6 prezintă curbele de titrare potențiometrică ale CN^- (curba *a*) și SCN^- (curba *b*), iar figura 7 prezintă curba de titrare a amestecului $CN^- + SCN^-$.

În figura 8 s-au reprezentat curbele de titrare potențiometrică a S^{2-} (în NaOH 1 M) și amestecului $S^{2-} + CN^-$ (în NaOH 1 M) (curbele *a* și respectiv *b*).

În toate cazurile de mai sus, salturile de potențial în jurul punctului de echivalență sînt mari și astfel volumul de soluție de $AgNO_3$ la echivalență se poate localiza cu ușurință.

Concluzii

Noul electrod selectiv pentru ioni de Ag^+, cu membrană în stare lichidă propus, a cărui membrană o constituie chelatul de argint a 2(2′,3′,5′-tri-*o*-benzoil-β-D-ribofuranozil)-5-tioxo-6-benzil-tio-as-triazin-3,5 (4 H) dionei în cloroform s-a realizat prin impregnarea unei bare de grafit cu această fază organică în concentrație 10^{-4}M. Răspunsul electrodului în KNO_3 (necesar ajustării tăriei ionice la 0,1 M) este

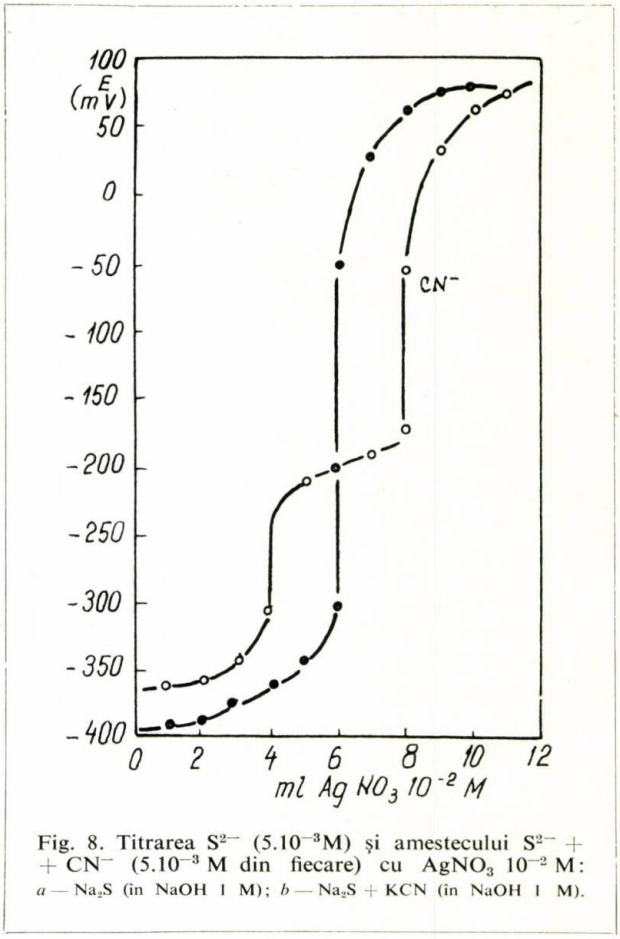


Fig. 8. Titrarea S^{2-} (5.10^{-3}M) și amestecului S^{2-} + + CN^- (5.10^{-3} M din fiecare) cu $AgNO_3$ 10^{-2} M: *a* — Na_2S (în NaOH 1 M); *b* — Na_2S + KCN (în NaOH 1 M).

nernstian în domeniul 10^{-1}-10^{-6}M $Ag.^+$. Timpul de răspuns al electrodului este de cîteva secunde în soluții concentrate (10^{-1}-10^{-4}M) și de aproximativ 2 min în soluțiile diluate (10^{-5}-10^{-6}M). După o funcționare de 5 săptămîni valorile de potențial s-au modificat cu ±3mV. Mulți dintre cationii obișnuiți nu deranjează în răspunsul electrodului; singurele interferențe semnificative se datoresc Hg^{2+} și Cu^{2+}. Măsurătorile de f.e.m. nu sînt afectate de *p*H în domeniul 3—8. Electrodul s-a utilizat cu bune rezultate în titrări potențiometrice de precipitare în care este implicat Ag^+.

Bibliografie

1. Rechnitz, G. A., Chem. Eng. New., **45**, 1967, p. 146.
2. Rechnitz, G. A., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 109 A.
3. Pungor, E., Anal. Chem., **39**, 1967, p. 28 A.
4. Gavach, C., Bull. Soc. Chim. Fr., **9**, 1971, p. 3395.
5. Buck, R. P., Anal. Chem., **44**, 1972, p. 270 R.
6. Koryta, J., Anal. Chim. Acta, **61**, 1972, p. 329.
7. Durst, R. (editor), Ion Selective Electrodes, NBS, Washington, 1969.
8. Moody, G. J. și Thomas, J. D. R., Selective Ion Sensitive Electrodes-Merrow, 1971
9. Růžička, J. și Tjell, J. Chr., Anal. Chim. Acta, **47**, 1969, p. 475.
10. Růžička, J. și Tjell, J. Chr., Patent appl. No. 3789/69, Denmark
11. Růžička, J. și Tjell, J. Chr., Anal. Chim. Acta, **49**, 1970, p. 346.
12. Růžička, J. și Tjell, J. Chr., Anal. Chim. Acta., **51**, 1970, p. 1.
13. Růžička, J. și Rald, K., Anal. Chim. Acta, **53**, 1971, p. 1.
14. Burdin, A., Mesplede, J. și Porthault, M., C. R. Acad. Sci., Ser. C, **276**, 1973, p. 65.
15. Cristescu, C., lucrare în curs de publicare.
16. Coșofreț, V. V., Rev. Chim. **25**, nr. 10, 1974, 836.
17. Srinivasan, K. și Rechnitz, G. A., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 1203.
18. Conti, F. și Eisenman, G., Biophys. J., **6**, 1966, p. 227.

STELIAN D. PĂUCESCU
MAGDA D. ROTARU
HORIA CĂLDĂRARU
VERONICA VOINOV

Cromatografia în strat subțire a Azurului I (B)

D.C. 543.544:668.814.5

It's presented the releiff a rapidly and accurate method to verify by thin layer unidimensional multiple developying chromatography of microscopic thyazinic deys to make use as substratum sylicagel „M" after Stahl and solvents system c.p. CH_3OH; $CHCl_3$; CH_3COOH (85:10:5).
This system was no more utilized then once and no more then 24 hour after preparation. Developying and drying of chromatograms it was down to the whole darkness. The main spots was specify with aid of azurs A and B of total syntheses and chromatographye. press.
It's down of evidence of free radical character stable in solid state by the RES signal. The two azurs A and B of syntheses was characterized by its IR, visible and UV spectrums.

Prezenta comunicare a rezultat din necesitatea punerii la punct a unui proces tehnologic de fabricare în țară a Azurului B cunoscut și sub numele de Azur I.

Toate metodele de sinteză cunoscute se bazează pe oxidarea controlată a albastrului de metilen fapt, care face ca acest colorant să nu fie unitar, deoarece alături de Azurul B aflat în mod preponderent mai există în cantități mai mari sau mai mici și alți coloranți aminotiazinici cu un grad mai mic de metilare [14—21].

Azurul se utilizează ca colorant de microscopie [2] (intră în compoziția pigmentului policrom mixt Giemsa-Romanowsky) și ca reactiv analitic [3—13].

Pentru aprecierea calității coloranților de microscopie cromatografia în strat subțire a intrat de mult în arsenalul analitic devenind în momentul de față indispensabilă oricărei cercetări tehnologice în acest domeniu [1].

O serie de reacții cum ar fi demetilarea progresivă în soluție apoasă și dezaminarea mai ales în prezența ionilor OH^- au atras atenția asupra caracterului de radical liber stabil în stare solidă al substanței.

În figura 1 se dă semnalul RES al colorantului în stare solidă.

Toate aceste lucruri fac dificilă cromatografia în strat subțire a coloranților tiazinici, prin aceea că pot genera serioase surse de erori.

Cea mai bună metodă de lucru recomandată pentru coloranții tiazinici din grupa albastrului de metilen, cum ar fi de pildă azurii, și derivații lor de fotoliză, constă în tripla developare în sistemul de solvenți C_2H_5OH 95% (respectiv CH_3OH); $CHCl_3$ și CH_3COOH în proporție de 85 : 10 : 5, utilizînd ca substrat silicagelul G. *Sistemul de solvenți se va prepara de fiecare dată din solvenți cromatografici puri. Sistemul de solvenți care a depășit 24 ore de la preparare este inutilizabil.*

S-a impus astfel punerea la punct a unei metode de cromatografie în strat subțire rapidă și precisă a acestor coloranți deoarece multe dintre metodele publicate nu erau satisfăcătoare [15—20; 22—26].

Metoda de lucru utilizată inițial a fost cromatografia în strat subțire bidimensională prin developare multiplă, solvenții din sistem fiind purificați cu foarte mare grijă iar operațiile de developare și uscare făcîndu-se în absența totală a luminii. Cum această cale era foarte laborioasă și necesita foarte mult timp, s-a căutat a se elabora o metodă de lucru tot așa de precisă și de sigură dar mai rapidă, corespunzătoare scopului urmărit prezentat în introducere.

Plecîndu-se de la considerentul că un silicagel mai acid poate avea o putere de separare mai bună decît silicagelul G, în privința coloranților bazici, s-a utilizat ca adsorbent silicagelul H după Stahl, păstrînd ca sistem de solvenți CH_3OH; $CHCl_3$; CH_3COOH în proporție de 85 : 10 : 5. Separarea componentelor este mult mai bună decît în cazul silicagelului G.

Grosimea stratului de silicagel H a fost de 0,35 mm, iar lungimea plăcilor cromatografice a fost de 260 mm.

Activarea lor s-a făcut prin încălzire la 105°C în etuvă timp de o oră.

S-a spotulat 0,010 ml soluție 0,1% Azur B în CH_3OH anhidru, purificat în mod special de aldehide și cetone.

De altfel, toți solvenții au fost purificați în mod special, mai ales de compușii care ar fi putut reacționa cu colorantul.

Tancul de developare și capacul au fost îmbrăcate în hîrtie neagră pentru a se asigura developarea plăcilor cromatografice în absența luminii. După exact două ore, cromatograma a fost scoasă din tanc și uscată la întuneric timp de 30 min, după care ciclul se repetă.

După două developări succesive se obține o separare netă a componentelor.

În genere se obțin la produșii comerciali 5—10 spoturi, ordinea lor fiind cea de mai jos. În procesul elaborat

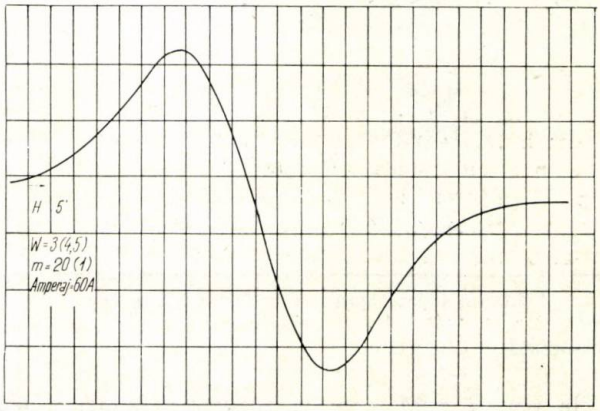


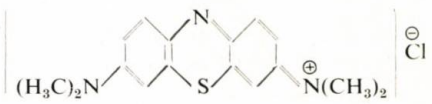
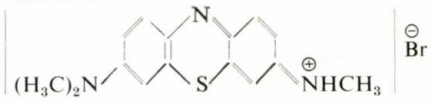
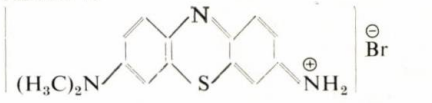
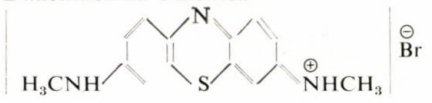
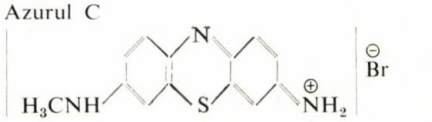
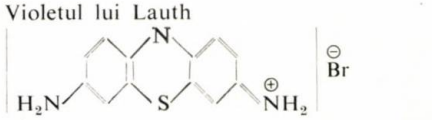
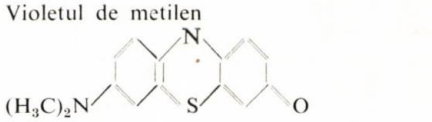
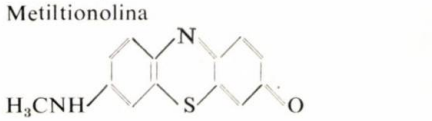
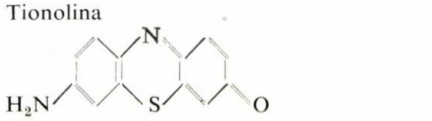
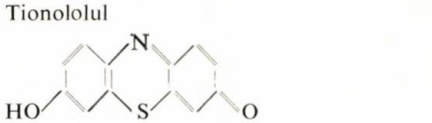
Fig. 1. Semnalul RES dat de Azurul B în stare solidă.

produsul rezultat din degradarea oxidativă menajată a albastrului de metilen a prezentat doar trei spoturi.

Poziția spoturilor albastrului de metilen și a Azurilor A și B a fost precizată prin confruntare cu produșii corespunzători cromatografic puri, azurii respectivi fiind sintetizați total pentru prima oară, iar puritatea lor fiind verificată cromatografic.

În figura 2 se prezintă spectrul I.R. al Azurului B. În figurile 3 și 4 se reprezintă spectrele de adsorbție în vizibil și U.V. ale Azurilor A și B de sinteză totală, cromatografic puri.

Ordinea spoturilor pe placa cromatografică plecîndu-se de la linia de start a fost următoarea:

		Produsul obținut	Azur I Merck	Et. cr. p. sint. *
1.	Albastrul de metilen 	Rf. = 0,045	0,045	0,045
2.	Azurul B 	Rf. = 0,097	0,098	0,0977
3.	Azurul A 	Rf. = 0,255	0,255	0,255
4.	Dimetiltionina simetrică 	Rf. = + —	0,15	—
5.	Azurul C 	Rf. = — —	0,315	—
6.	Violetul lui Lauth 	Rf. = — —	0,45	—
7.	Violetul de metilen 	Rf. = — —	0,46	—
8.	Metiltionolina 	Rf. = — —	—	—
9.	Tionolina 	Rf. = — —	—	—
10.	Tionololul 	Rf. = — —	—	—

* Etalon cromatografic pur de sinteză totală

Concluzii

În această notă se arată punerea la punct a unei metode rapide de testare cromatografică în strat subțire a coloranților tiazinici de microscopie din grupa albastrului de metilen. S-a utilizat cu rezultate excelente ca adsorbent, silicagelul H după Stahl și ca solvent de developare, sistemul CH_3OH; $CHCl_3$;

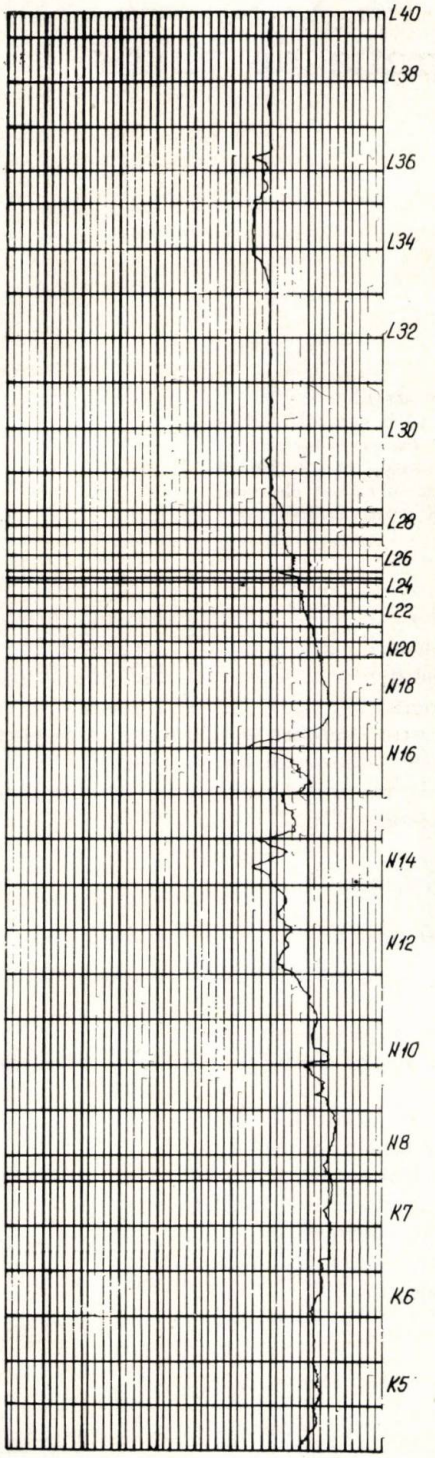
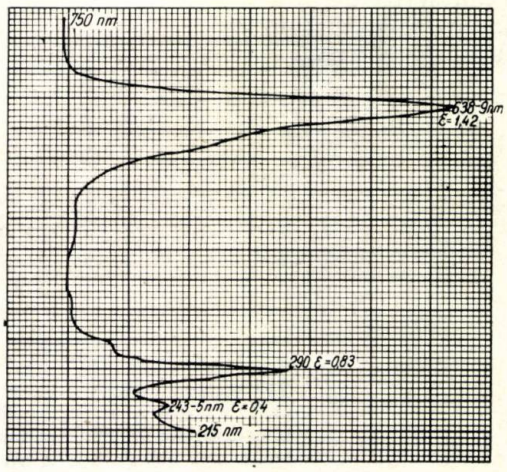


Fig. 2. Spectrul I.R. al Azurului B de sinteză totală.

Fig. 3. Spectrul în vizibil şi în U.V. al Azurului B de sinteză totală (scara 0—2, concentraţia 0,001 g% CH_3OH)



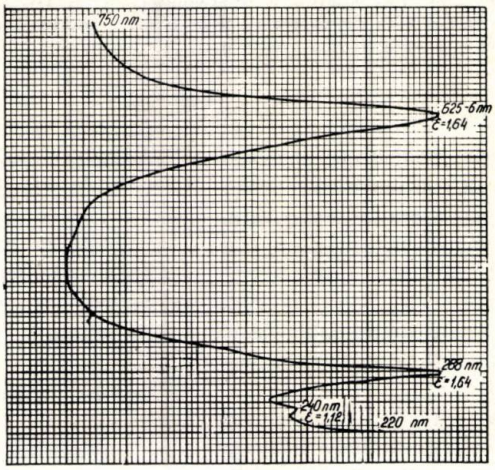


Fig. 4. Spectrul în vizibil şi în U. V. al Azurului A de sinteză totală. (scara 0—2. 0,015% CH_3OH)

CH_3COOH (85 : 10 : 5) precizîndu-se poziţia primelor trei spoturi de la linia de start cu substanţe cromatografic pure. Se dă în conţinutul lucrării semnalul RES pentru Azurul B, în stare solidă, ca o dovadă a existenţei acestui colorant sub formă de radical liber stabil, precum şi spectrele în I.R. în vizibil şi în U.V. realizate pentru prima oară pe produşi cromatografic puri.

Bibliografie

1. Dobres, H. L., Moats, W. A., Stain Technol. **43,** nr. 1, 1968. p. 27; CA 68, nr. 36, 1968, p. 586.
2. Lillie, R. D., Conn's, H. I., Biological Stains, Ed. **8**-a Williams and Wilkins, Baltimore Ltd., 1969, p. 291—306.
3. Goto, H. şi Kakita, Y., Nippon Kagaku Zashi, **79,** 1958, p. 1524; CA 53, 1959, p. 78.602.
4. Pasztor, L. şi Bode, D., Anal. Chim. Acta, **24,** 1961, p. 1524.
5. Nabar, G. M. şi Ramachandran, C. R., Anal. Chem. **31,** 1959, p. 263.
6. Ywasaki, I., Ntusumi, S. şi Kang, C., Bull. Chem. Japan, **36,** 1963, p. 325.
7. Turney, M. E. şi Cannel, D. W., J. Am. Oil. Chem. Soc. **42,** 1965, p. 544.
8. Van Sterenick, J. şi Riemersma, J. C., Anal. Chem, **38,** 1966, p. 1958.
9. Vernon, F. Anal. Chim. Acta, **48,** 1969, p. 425.
10. Sweett, F. şi Rolfe, P. T., Anal. Chem. **38,** 1966, p. 1958.
11. Roc, N. V. şi Dutl, V. V. S. E., Mikrochim. Acta, 1970, p. 512.
12. Vernon, F. şi Williams, M. M., Anal. Chim. Acta, 1970, p. 515, 533.
13. Tarayan, V. M., Ovsekian, E. N. şi Utsouni, V. Z. H., Jurnal Analiticeskoi Himii, **25,** 1970, p. 691; CA 73, 1970, p. 72. 726.
14. Chatcherbachev, K. D., Chim & Ind., Paris, **33,** 1935, p. 158.
15. Taylor, K. B., J. Histochem, Cytochem, **8,** 1960, p. 284.
16. Persign, J. P., Stain Technol. **36,** 1961, p. 27.
17. Nerenberg, C. şi Fischer, R., Stain Technol. **38,** 1963, p.75,
18. Rosenthal, S. J., Puchtler, H. şi Sweett, F., Arch. Pathol., **80,** 1965, p. 190.
19. Bellin, J. S. şi Ronayne, M. F., J. Chromatogr. **24,** 1966, p. 131.
20. Dobres, H. L. şi Moats, W. A., Stain Technol. **43,** 1968, p. 27.
21. Clemens, H. J. şi Toepfer, K., Acta Histochem., **31,** 1968, p. 117, 126, 135.
22. Ball, J. şi Jackson, D. S., Stain Technol. **28,** 1953, p. 33.
23. Bami, H. L. şi Nair, C. P., Stain Technol., **30,** 1955, p. 291.
24. Kramer, H. şi Windrum, G. M., J. Histochem, Cytochem. **3,** 1955, p. 227.
25. Moloster, Z., Anal. Chim., Paris, 1958, p. 771.
26. Logar, S., Perkavec, J. şi Perpar, M., Microchem, Leonoanal Acta, 1964, p. 712.

MARCELA PĂSCULESCU
ION MUNTEANU
GEORGE KALMUȚCHI
CONSTANTIN TOMA

Determinarea Ni, V, Cr din petrol prin spectrografia de emisie în ultraviolet

D.C. 543.423:546.74:546.88:546.76

The method suggested allows to determine with satisfactory precision the Ni, V and Cr contents of oil. To this end, the sample to be analysed is concentrated by destroying the organic substance by combustion and calcination, the ash of the product being thus obtained. The ash obtained after calcination is brought to solution. A given volume from this solution is impregnated on the flat end of carbon electrode previously covered with a polystyrene film, is dried and excited in alternating current arc. The inner standard used was Co.

Cercetarea urmelor metalice în petrol prezintă un interes deosebit în ultima vreme. Importanța cunoașterii lor a crescut considerabil, în special în urma progreselor realizate în industria petrolieră de prelucrare.

Determinarea spectrală a microimpurităților din petrol se face direct în acest produs sau după transformarea lui în cenușă. Metodele de analiză directă se disting prin simplitate și prin precizie mai mare, în comparație cu metoda de analiză a cenușii, iar durata analizei este mai mică.

Printre metodele spectrale directe se enumeră metoda electrodului rotativ [1, 2] și metoda impregnării electrozilor de cărbune încălziți pînă la incandescență.

Acești electrozi sînt imersați direct în probă, absorbîndu-se produsul, uscați la o temperatură de 500°C [3, 4] și apoi introduși în scînteia de înaltă tensiune sau arcul de curent alternativ.

Imersarea electrozilor direct în probă prezintă dezavantajul că nu poate fi aplicată la probele cu un conținut sub 1 p.p.m. metal, iar metoda electrodului rotativ necesită utilaje suplimentare și un mediu inert în zona de descărcare a arcului, pentru prevenirea inflamării probei. Unii autori realizează concentrarea probei de analizat prin distrugerea substanței organice prin ardere și calcinare obținîndu-se astfel cenușa produsului [5, 6]. Cenușa obținută se amestecă fie cu grafit, fie cu amestecuri convenabile în care se introduce și metalul folosit ca standard intern. Această operație nu asigură o omogenizare perfectă și necesită un timp lung. Folosirea soluțiilor în combinație cu tehnica de impregnare plană a electrodului de cărbune [7, 8, 9, 10] permit o excelentă omogenizare și concentrare a probelor de analizat. Pentru cercetarea părții minerale a petrolului s-a recurs în cazul de față la cercetarea reziduului de cenușă obținută prin arderea uscată și calcinarea probei de analizat.

Cenușa obținută se dizolvă în 5 ml HCl spectral concentrat și apoi este adusă la un volum cunoscut. Din această soluție se ia cu ajutorul unei micropipete un volum determinat, care se evaporă pe capul plan al unui electrod de cărbune. În timpul arderii sînt posibile pierderi de părți de elemente din produs, datorită evaporării combinațiilor organo-metalice volatile și a pierderilor mecanice ca efect al antrenării din timpul arderii.

Evitarea acestor pierderi se realizează prin presuflarea produsului înainte de ardere. Adaosul de sulf distruge complecșii metalo-porfirinici trecînd metalele în compuși stabili [11].

Partea experimentală

Aparatură și reactivi

— Spectrograf de emisie P.G.S_2 cu rețea plană de ordinul 2
— Generator U.B.I.1.
— Microfotometru Carl-Zeiss Model 1 cu înregistrator
— Electrozi de grafit T_1
— Plăci spectorale ORWO HART
— HCl spectral, concentrat
— Ni, V, Cr metale pur spectrale
— Cloroform spectral
— Polistiren soluție 3% în cloroform
— HNO_3 spectral 10%
— Co $(NO_3)_2$ 6 H_2O spectral

Prepararea etaloanelor

Metalele de puritate spectrală Ni, V, Cr, au fost dizolvate în acid azotic obținîndu-se o serie de 8 etaloane:
$1 \cdot 10^{-4}$%, $2 \cdot 10^{-4}$%, $4 \cdot 10^{-4}$%, $6 \cdot 10^{-4}$%, $8 \cdot 10^{-4}$%, $1 \cdot 10^{-3}$%, $1{,}5 \cdot 10^{-3}$%, și $2 \cdot 10^{-3}$%.

Prepararea electrodului de cărbune

Capul plan al electrodului de cărbune, avînd diametrul de 5 mm, se impregnează cu o soluție 3% polistiren în cloroform, lăsîndu-se să se evapore cloroformul la temperatura camerei.

După impregnare, electrodul de cărbune poate fi utilizat în scopul propus.

Tabela 1

ERORILE RELATIVE ALE METODEI PROPUSE

Nr. plăcii	Elementul	1×10^{-4}% Concentrație găsită	1×10^{-4}% Eroare	2×10^{-4}% Concentrație găsită	2×10^{-4}% Eroare	4×10^{-4}% Concentrație găsită	4×10^{-4}% Eroare	6×10^{-4}% Concentrație găsită	6×10^{-4}% Eroare	8×10^{-4}% Concentrație găsită	8×10^{-4}% Eroare	1×10^{-3}% Concentrație găsită	1×10^{-3}% Eroare	1.5×10^{-3}% Concentrație găsită	1.5×10^{-3}% Eroare	2.10^{-3}% Concentrație găsită	2.10^{-3}% Eroare
	V																
1		1.10^{-4}	0	2.10^{-4}	0	$3,55.10^{-4}$	—11	$5,13.10^{-4}$	—14	9.10^{-4}	+12	$1,14.10^{-3}$	+14	$1,5.10^{-3}$	0	$2,00.10^{-3}$	0
2		$9,34.10^{-5}$	—7	2.10^{-4}	0	$4,50.10^{-4}$	+12	6.10^{-4}	0	8.10^{-4}	0	$1,1.10^{-3}$	+10	$1,39.10^{-3}$	—7	$1,95.10^{-3}$	—2
3		$1,08.10^{-4}$	+8	2.10^{-4}	0	$4,00.10^{-4}$	0	$5,37.10^{-4}$	—10	$8,22.10^{-4}$	+3	$1,00.10^{-3}$	0	$1,5.10^{-3}$	0	$1,91.10^{-3}$	—4
4		$9,37.10^{-5}$	—6	$2,05.10^{-4}$	+2	$3,81.10^{-4}$	—5	$6,00.10^{-4}$	0	$7,42.10^{-4}$	—7	$1,05.10^{-3}$	+5	$1,6.10^{-3}$	+6	$2,0.10^{-3}$	0
5		$9,37.10^{-5}$	—6	$2,1.10^{-4}$	+5	$4,27.10^{-4}$	+6	$6,0.10^{-4}$	0	$7,59.10^{-4}$	—5	$9,12.10^{-4}$	—8	$1,5.10^{-3}$	0	$2,0.10^{-3}$	0
	Ni																
1		$1,05.10^{-4}$	+5	$2,0.10^{-4}$	0	$3,55.10^{-4}$	—11	$6.0.10^{-4}$	0	$8,71.10^{-4}$	+8	$1,14.10^{-3}$	+14	$1,5.10^{-3}$	8	$2,0.10^{-3}$	0
2		$9,55.10^{-5}$	—4	$1,95.10^{-4}$	—2	$3,55.10^{-4}$	—11	$6,31.10^{-4}$	+5	$8.0.10^{-4}$	0	$1,00.10^{-3}$	0	$1,42.10^{-3}$	—6	$2,0.10^{-3}$	0
3		$1,02.10^{-4}$	+2	$2,0.10^{-4}$	0	$4,47.10^{-4}$	+12	$6,77.10^{-4}$	+12	$8.0.10^{-4}$	0	$1,00.10^{-3}$	0	$1,28.10^{-3}$	—14	$2,0.10^{-3}$	0
4		$9,43.10^{-5}$	—4	$2,14.10^{-4}$	+7	$4,0.10^{-4}$	0	$6,0.10^{-4}$	0	$7,42.10^{-4}$	—7	$1,07.10^{-3}$	+7	$1,42.10^{-3}$	—6	$1,91.10^{-3}$	—4
5		$9,78.10^{-5}$	—2	$2,0.10^{-4}$	0	$4,27.10^{-4}$	+6	$6,17.10^{-4}$	+3	$8,71.10^{-4}$	+8	$1,00.10^{-3}$	0	$1,28.10^{-3}$	—14	$1,91.10^{-3}$	—4
	Cr																
1		$1,03.10^{-4}$	+3	2.10^{-4}	0	4.10^{-4}	0	$5,5.10^{-4}$	—8	$7,42.10^{-4}$	—7	$8,92.10^{-4}$	—10	$1,56.10^{-3}$	+4	$2,05.10^{-3}$	+3
2		1.10^{-4}	0	$2,09.10^{-4}$	+4	4.10^{-4}	0	$5,5.10^{-4}$	—8	$7,77.10^{-4}$	—2	$9,34.10^{-4}$	— 6	$1,5.10^{-3}$	0	$2,09.10^{-3}$	—4
3		1.10^{-4}	0	2.10^{-4}	0	$4,17.10^{-4}$	+4	$5,37.10^{-4}$	—10	$7,77.10^{-4}$	—2	$8,52.10^{-4}$	—14	$1,52.10^{-3}$	+1	2.00^{-3}	0
4		1.10^{-4}	0	$2,14.10^{-4}$	+7	$4,27.10^{-4}$	+6	$5,63.10^{-4}$	—6	$7,42.10^{-4}$	—7	$9,10^{-4}$	—10	$1,59.10^{-3}$	+6	2.10^{-3}	0
5		$1,15.10^{-4}$	+15	2.10^{-4}	0	4.10^{-4}	0	$5,63.10^{-4}$	—6	8.10^{-4}	0	$8,52.10^{-4}$	—14	$1,55.10^{-3}$	+3	2.10^{-3}	0

Modul de lucru

Într-o capsulă de cuarț se ard 6—700 g petrol. Pentru a evita pierderea de metale în timpul arderii, în produs se adaugă o cantitate de sulf, care se află în raportul 1:10 cu cantitatea de probă ce urmează a fi arsă. După ardere proba se calcinează pînă la îndepărtarea completă a substanței organice.

Calcinarea are loc la 550°C, în nici un caz să nu depășească 750°C deoarece pentaoxidul de V, ce se formează este volatil.

Cenușa obținută, se dizolvă în 5 ml de HCl concentrat apoi se evaporă pînă cînd se obține 1 ml soluție. Cu ajutorul unei micropipete se iau 0,3 ml din soluția obținută și se concentrează pe suprafața plană a electrodului de cărbune impregnat în prealabil cu soluție de 3% polistiren în cloroform, pe care inițial s-a evaporat 0,1 ml soluție alcoolică 0,1% Co ca standard intern. Etaloanele și probele sînt introduse apoi în sursa de excitare, condițiile de expunere fiind următoarele:

1. Unghiul de incidență pe rețea = 11,27
2. Înclinarea fantei = 5,4
3. Focalizarea F = 9,5
4. Ordinul spectral = 2
5. Filtru de ordine U—G 5/2/ =
6. Deschiderea fantei f = 0,06 mm
7. Distanța dintre electrozi d = 4 mm
8. Intensitatea curentului I = 6 A c-a
9. Timpul de expunere t = 51 s fără preardere

După developarea și uscarea plăcii spectrale se fotometrează următoarele linii analitice:

Ni = 3050 . 819 Å
V = 3183, 406 Å
Cr = 2843, 262 Å
Co = 3405, 120 Å

Cu ajutorul datelor de fotometrare s-au trasat curbele de etalonare pentru fiecare element. Curbele sînt redate în figurile 1—3.

Curbele s-au trasat avînd pe abscisă logaritmul concentrațiilor, iar pe ordonată logaritmul înegririi relative.

$$\lg\frac{D\ Me}{D\cdot Co.}$$

În tabela 1 sînt date cifrele ce reprezintă reproductibilitatea măsurătorilor fotometrice a setului de etaloane.

Tabela 2

Nr. crt.	V $\bar{x}=\frac{\Sigma x_i}{n}=2,54$		Ni $\bar{x}=\frac{\Sigma x_i}{n}=3,13$		Cr $\bar{x}=\frac{\Sigma x_i}{n}=1,65$	
	x_i p.p.m.	$\bar{x}-x_i$	x_i p.p.m.	$\bar{x}-x_i$	x_i p.p.m.	$\bar{x}-x_i$
1	2,50	+0,04	3,2	—0,0700	1,60	+0,050
2	2,70	—0,16	2,7	+0,4300	1,34	+0,31
3	2,62	—0,08	2,9	+0,2300	1,35	+0,30
4	2,44	+0,10	3,51	—0,3200	1,90	—0,25
5	2,28	+0,26	3,6	—0,4700	1,95	—0,30
6	2,55	—0,01	3,12	+0,0100	1,80	—0,15
7	2,24	+0,30	2,84	+0,290	1,74	—0,09
8	2,76	—0,22	3,24	—0,11	1,65	0,00
9	2,82	—0,28	3,00	+0,13	1,52	+0,13

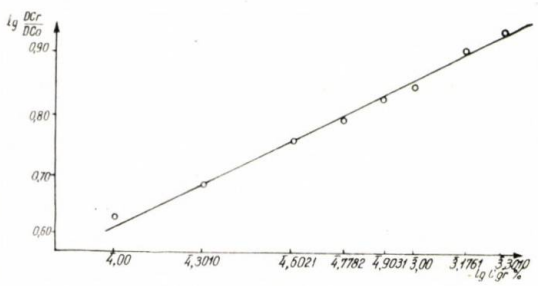


Fig. 1. Curba de etalonare pentru Cr.

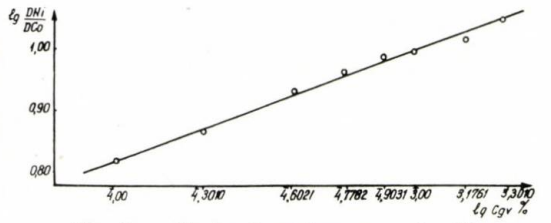


Fig. 2. — Curba de etalonare pentru V.

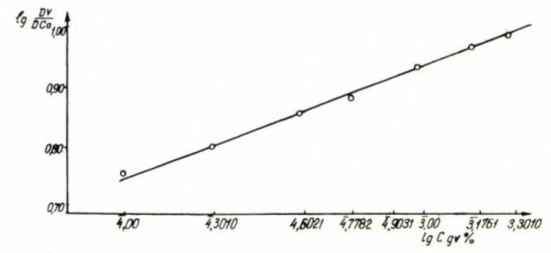


Fig. 3. — Curba de etalonare pentru Ni.

În tabela 2 sînt prezentate datele cu ajutorul cărora se determină deviația standard a rezultatelor și deviația standard a mediei în cazul metodei propuse.

Astfel se găsește că:

I. $$s_{canadiu} = \sqrt{\frac{\Sigma (x_i)^2}{n-1}} = 0{,}204$$

$$s_{nichel} = \sqrt{\frac{\Sigma (x_i)^2}{n-1}} = 0{,}35$$

$$s_{crom} = \sqrt{\frac{\Sigma (x_i)^2}{n-1}} = 0{,}206$$

II. $$S_{canadiu} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0{,}068$$

$$S_{nichel} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0{,}117$$

$$S_{crom} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0{,}069$$

Datele obținute demonstrează că erorile se încadrează în limita admisă de spectrografia de emisie în ultraviolet.

Bibliografie

1. Buncak P., Acta Chem. Hung., **42**, 1964, p. 279. Anal. Abstr. **13** 1966, p. 1936.
2. Huhonitz, R., Erdöl, Kohle, **14**, 1961, p. 1024.
3. Petho, A. Banvasz Lapok **96**, 1963, p. 818 Anal. Chem., **39**, 1967, p. 150 R.
4. Mașireva, L. G. și Orlova, M. J., Him. T. Tehnol. —Topliv T. Masel **10**, 1965, p. 52.
5. Petho, A. Banvarz, Lapek **96**, 1963, p. 818, Anal. chem. **39**, 167, p. 150 R.
6. Mașireva, L. G. și Orlova, M. J. Him T. Tehnal Topliv i Masel **10**, 1965 p. 52.
7. Vaisberg, K. J. și Zizin, V. G., Bashkiriu Sci. Rev. Inst.Of. Petrolum, Refining Zavud Lab — **26**, 1960, p. 1123 Anal Abstr. **8**,1961, p. 1819.
8. Bykowki, W. Chem. Anal. (Warșaw) **6**, 1961, p. 265. Chem. Alsti. **55**, 1961, p. 18432.
9. Paskaeva, T. P., Izv-Sib-Otdel, Akad-Nauk SSSR **7**, 1964, p. 148.
10. Hainski, Z, și Ressi, G. Metal Ital. **35**, 1963, p. 391.
11. Ayazzi, E. J., Burtner, D. C., Crittendeu, D. J. și Patterson, D. R., Anal. Chem. **35**, 1963, p. 332.

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR

SECȚIA DE CHIMIE
COMISIA DE CHIMIE ANALITICĂ

SIMPOZION

„Controlul chimico-analitic al substanțelor nocive din industrie"

Comisia de chimie analitică a Secției de chimie a Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor organizează la Craiova între 5 și 6 septembrie 1975, simpozionul „Controlul chimico-analitic al substanțelor nocive din industrie".

Cei ce doresc să participe la lucrările simpozionului sînt rugați să trimită un rezumat de o pagină dactilografiată, pînă la 1 iulie 1975, pe adresa: Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, Calea Victoriei nr. 118, Sector I, București.

noutăți pe meridiane

· conjunctură economică

Problema materiilor prime în industria îngrășămintelor cu azot

Pentru acoperirea necesarului mondial de îngrășăminte cu azot, care depășește 200 mil. t/an, în timp ce capacitatea de producție mondială nu atinge 100 mil. t/an, sînt necesare investiții estimate la 8 miliarde dolari în anul 1975, respectiv 12 miliarde dolari la nivelul anului 1980. După unii experți, la fiecare șase milioane de oameni este necesară o instalație de amoniac de 1 000 t/zi. În prezent, și în mod special în ultimii ani, toate instalațiile de amoniac au fost orientate să prelucreze gaze naturale sau fracțiuni petroliere ușoare. Pe măsură, însă, ce prețul gazelor naturale este în creștere, cărbunele și fracțiunile petroliere mai grele încep să devină eficiente din punct de vedere economic. Din analizele efectuate rezultă că eficiența economică depinde și de condițiile geografice și geologice locale, respectiv de costul extracției cărbunilor. Pe ansamblu, însă, dintre cele două materii prime, cărbunele sau fracțiunile petroliere grele, primele prezintă ca dezavantaj principal faptul că necesită investiții specifice mai mari cu 20—25%. Unii experți apreciază că trecerea fabricării amoniacului pe cărbune va avea loc în proporții mai mari la sfîrșitul acestui secol. În ceea ce privește fracțiunile petroliere grele, benzina de piroliză sau chiar țițeiul brut, acestea pot fi utilizate, prin oxidare parțială, la fabricarea gazului de sinteză, cele mai cunoscute procedee aplicate industrial în peste 200 de instalații fiind procedeele Shell și Texaco. În ambele, — materia primă este parțial arsă în reactoare necatalitice, pentru a acoperi necesarul de căldură cerut de reacția exotermă dintre hidrocarbură și vaporii de apă, cu formarea unui amestec de hidrogen și oxid de carbon, care mai conține în plus bioxid de carbon, hidrogen sulfurat, mici cantități de metan și cocs. Cantitatea de cocs rezultată variază între 1 și 3% din cantitatea de carbon introdusă în reacție. Procedeul Texaco a început să fie experimentat din anul 1945 la obținerea gazului de sinteză din gaze naturale sau din hidrocarburi lichide, prin oxidare parțială în reactoare necatalitice, în timp ce procedeul Shell a început să fie experimentat din anul 1950.

Diferențele dintre cele două procedee se referă, în principal, la presiunea de lucru din reactor, la sistemul de răcire a gazelor rezultate, la modul de eliminare a negrului de fum format și la gradul de flexibilitate în ceea ce privește materiile prime folosite. Astfel, în procedeul Texaco s-a folosit ani de-a rîndul presiunea de 88 at, iar în procedeul Shell presiunea de 55 at. În prezent, Shell experimentează un nou tip de reactor ce funcționează la peste 100 at, iar Texaco a demonstrat într-o instalație semiindustrială funcționarea cu succes a unui reactor la 170 at. În procedeul Texaco se pot folosi ca materii prime numai fracțiuni petroliere grele sau țiței brut, în timp ce în procedeul Shell, în afara acestora, se mai pot folosi și șlamuri de cărbuni, gudroane sau asfalturi.

În ceea ce privește reactoarele industriale, trebuie menționat că Texaco a pus în funcțiune recent, la B A S F — Ludwigshafen în R. F. Germania și la alte instalații, reactoare de 45 at, iar Shell a instalat la Veba Chemie—Gelsenkirchen, reactoare cu presiunea de lucru de 65 at. De asemenea, Texaco a pus în funcțiune la B A S F și un reactor cu presiunea de lucru de 82 at pentru o instalație de amoniac de 450 t/zi. În prezent, Texaco oferă o linie tehnologică echipată cu un singur reactor, care produce gaz de sinteză echivalent pentru o linie de amoniac de 1 400 t/zi, în timp ce cel mai mare reactor Shell poate alimenta o linie de amoniac de 900 t/zi. Procedeul Texaco este folosit azi în peste 45 de instalații de amoniac cu o capacitate de producție de peste 3 mil. t/an. Dintre acestea, în 26 de instalații se folosește ca materie primă țițeiul sau păcura, iar în 5 instalații—benzine. Procedeul Texaco este aplicat și în alte instalații în curs de realizare, pentru fabricarea amoniacului, a metanolului, a produselor de oxosinteză și a hidrogenului. Procedeul Shell este întrebuințat în 57 de instalații de amoniac, reprezentînd circa 7% din producție. În afara acestora, procedeul Shell mai este utilizat și în alte 4 instalații pentru metanol și oxosinteză.

În prezent, pentru noile instalații ce urmează a fi construite, Compania Shell recomandă reactoare de 60 at, în timp ce Compania Texaco oferă reactoare de 82 at și studiază reactoare de 150 at, pentru a elimina compresoarele de gaz de sinteză din instalațiile de amoniac. În ceea ce privește modul de răcire a gazului de sinteză, Shell folosește un generator de abur de un tip special, care preia căldura din gaze și o transformă în abur, ai cărui parametri asigură acționarea turbinelor care sînt cuplate cu compresoarele de aer și cu alte compresoare ale instalației. Texaco folosește un sistem de scruber cu răcire bruscă și directă a gazelor cu apă, gazele răcite astfel conținînd suficient abur pentru a asigura conversia oxidului de carbon. În ceea ce privește separarea cocsului, la Shell se realizează granule, iar la Texaco un șlam. În ambele cazuri, cocsul este folosit drept combustibil în instalații. Hidrogenul sulfurat este eliminat prin procedeele convenționale din gazul de sinteză după separarea cocsului, atît în procedeul Shell, cît și în procedeul Texaco. După eliminarea hidrogenului sulfurat, gazele de sinteză conțin numai 0,01 p.p.m., și sînt destul de reci pentru a se putea realiza conversia oxidului de carbon la bioxid de carbon în prezență de catalizatori de Cu—Zn. Purificarea finală a gazelor de sinteză, respectiv eliminarea metanului rezidual, a oxidului de carbon și a argonului, se poate realiza fie prin spălare cu azot, fie prin metanare sau prin spălare cu soluție cuproamoniacală.

În procedeul Texaco răcirea directă a gazelor rezultate din reactor are loc cu ajutorul unui tub Venturi, amestecul de gaz-lichid format fiind trimis la un tub scruber, în care este spălat cu apa recirculată. După separarea spumei, gazul de sinteză este introdus în convertizorul de oxid de carbon. Pentru recuperarea cocsului, apa de răcire conținînd 0,5% cocs este răcită în continuare și trecută printr-un separator, unde este amestecată cu o fracțiune petrolieră care extrage cocsul. Apa purificată astfel este reintrodusă în circuitul de răcire a gazelor. Faza hidrocarburi — cocs este apoi încălzită pentru separarea hidrocarburilor.

Deși ambele procedee descrise sînt mult utilizate în industrie în numeroase instalații pentru fabricarea amoniacului, ele ridică o serie de probleme în exploatare. Astfel, în procedeul Shell apar procese de eroziune în interiorul fasciculului cu care este echipat generatorul de abur destinat răcirii gazului de sinteză, eroziune ce este cu atît mai puternică, cu cît conținutul în cenușă al materiei prime este mai ridicat. În procedeul Texaco la presiuni ridicate, în instalațiile livrate grupului vest-german B A S F, s-a constatat că în condițiile de funcționare impuse se formează mici cantități de acid formic care corodează anumite părți ale instalației de răcire a gazelor și ale instalației de separare a cocsului, pentru rezolvarea acestei probleme trebuind să se recurgă la conducte și utilaje din oțeluri inoxidabile. Tot în aceste instalații s-a constatat că folosind anumite fracțiuni petroliere au apărut procese de spumare, care au necesitat o redimensionare a coloanelor de separare. Grupul Lurgi a efectuat o analiză economică comparativă între procedeul Shell la 60 at și procedeul Texaco la 90 at, ajungînd la concluzia că procedeul Shell prezintă, din punctul de vedere al costurilor un foarte mic avantaj în raport cu procedeul Texaco. În tabela 1 se prezintă, în dolari/t costul fabricării amoniacului prin oxidare parțială în următoarele ipoteze:

— capacitatea de producție a instalației 1000 t/zi amoniac;
— prețul materiilor prime folosite:

benzină de piroliză	50,42 dol./t;
motorină	23,24 dol./t;
reziduuri petroliere	18,64 dol./t;
— prețul apei de răcire:	0,005 dol/m^3;
— prețul apei deionizate:	0,05 dol/m^3;
— prețul combustibilului:	2,275 mil. kcal;
— costul instalației:	44 mil. dolari.

Tabela 1

Materii prime	Benzină		Păcură		Reziduuri petroliere	
	cantitate	cost/t	cantitate	cost/t	cantitate	cost/t
Hidrocarburi, t	0,650	32,77	0,731	16,99	0,749	13,97
Combustibil, mil. kcal	1,990	4,53	2,101	4,76	2,101	3,98
Apa de răcire, m^3	412	2,06	423	2,12	423	2,12
Apa dedurizată, m^3	1,2	0,06	1,3	0,07	1,3	0,07
Catalizatori	—	0,35	—	0,35	—	0,35
Chimicale	—	0,33	—	0,33	—	0,33
Manoperă	0,324	0,93	0,324	0,93	0,324	0,93
Conducere	1		1		1	
Operare	3		3		3	
Muncă necalificată	3		3		3	
Întreținere	1,32	3,80	1,32	3,8	1,32	3,8
Total costuri directe		44,83		29,37		25,55
Taxe, amortizări, dobînzi		27,90		27,90		27,90
Preț de cost total		72,73		57,27		53,45

Din examinarea acestor date rezultă, chiar în ipoteza că prețurile diferitelor fracțiuni petroliere nu mai sînt actuale, că prețul de cost al tonei de amoniac scade sensibil în cazul folosirii unor reziduuri petroliere ieftine, în comparație cu situația folosirii unor fracțiuni mai ușoare.

Dintre procedeele de fabricare a amoniacului în condiții economice din cărbuni, trebuie menționat procedeul Union Carbide, care a proiectat și construit un pilot cu o capacitate de producție de 25 t/zi. Principala calitate a noului procedeu constă în faptul că, paralel cu obținerea energiei electrice, rezultă și gaz de sinteză, care poate servi la fabricarea amoniacului, a metanolului sau a hidrogenului. Noul procedeu folosește aer în loc de oxigen pentru arderea unei părți din cărbune, pentru obținerea căldurii necesare reacției endotermice dintre carbon, bioxid de carbon și vaporii de apă, care sînt injectați în reactor împreună cu aerul.

Acest procedeu de gazificare a cărbunilor conține următoarele instalații: un gazificator în pat fluidizat; o instalație de ardere în pat fluidizat; o instalație de transfer de căldură; o instalație de eliminare a trioxidului de sulf; o instalație de eliminare a bioxidului de sulf; o instalație de recuperare a energiei.

Gazificatorul funcționează cu două faze solide în contracurent, granulele de cărbuni sînt purtate de un curent vertical de aer în care are loc combustia, în timp ce cenușa rezultată, avînd o densitate mai mare, coboară sinterizată. Întrucît în curentul de aer se află vapori de apă, are loc și formarea gazului de sinteză.

Compoziția gazului de sinteză după purificare este următoarea, în funcție de presiunea de lucru folosită:

	10 at	25 at
Metan, %	2,5	16
Hidrogen, %	65	48
CO %	31,5	26
CO_2 %	0,5	9
N_2 %	0,5	0,5
H_2S p.p.m.	2	2

Din examinarea acestor date rezultă că raportul dintre hidrogen, oxid de carbon și metan variază în limite destul de largi și poate fi reglat în funcție de destinația gazului de sinteză. Randamentul termic al instalației este apreciat prin calcule la 85%. În cazul în care se urmărește prepararea gazului de sinteză pentru fabricarea amoniacului, mai avantajoasă este gazificarea la presiune ridicată, iar cantitatea relativ ridicată de metan, rezultată în aceste condiții, poate fi utilizată într-un reformer secundar pentru generarea unei noi cantități de gaz de sinteză, cu ajutorul aerului și a vaporilor de apă.

Hydrocarbon Processing, dec. 74
Nitrogen — dec; 74.

tehnico-științifice

Cristale lichide

Cristalele lichide sînt folosite pentru studierea circuitelor miniaturale integrate. În tehnica pusă la punct de R.C.A. Corp., circuitul este acoperit de un agent de suprafață la care se adaugă o picătură de cristal lichid nematic.

Totul este apoi plasat sub sticlă, pentru a fi studiat la microscop. Impulsul de electroni trecînd prin circuit determină schimbări locale ale indicelui de refracție al cristalului, care permit impulsului de lumină polarizată să treacă și să fie văzut. Se afirmă că astfel pot fi ușor detectate defectele de metalizare sau cele ascunse.

Detectarea metalelor poluante în apă

Urmele de metale poluante din apă pot fi ușor determinate cantitativ cu ajutorul metodei fluorescente cu raze X.

Cercetătorii de la Naval Research Lab. — S.U.A. au adoptat un sistem, folosit anterior la analiza poluanților din aer, pentru măsurarea metalelor din apă, a căror greutate atomică este mai mare decît a calciului. Proba de analizat este plasată într-o cameră sub vid, unde excitația cu raze X produce fluorescență specifică fiecărui element.

Rafinarea electrolitică a uraniului

Societatea niponă Asahi Chem. Ind. a pus la punct, pe baza unui contract încheiat cu Research Development Corp., un procedeu de rafinare a uraniului prin reducere electrolitică. Acesta constă în reducerea clorurii de uranil la clorură de uraniu într-o celulă de electroliză cu diafragmă, și apoi transformarea acesteia în tetrafluorură de uraniu.

Printre avantajele noii tehnologii, în comparație cu cele obișnuite, se evidențiază lucrul la temperatura camerei, faze tehnologice mai puține și materiale mai ieftine pentru construcția echipamentului.

Noi lianți pentru detergenți

Societatea olandeză De Klok a înlocuit cele 30% de tripolifosfat de sodiu din detergenți, cu 6% Citrex S 5 și 24% sulfat de sodiu, prețul de cost rămînînd echivalent. Se afirmă că nu s-a schimbat calitatea produsului, în echipamentul de spălare, asemănător cu cel pentru detergenți nefosfatici, neobservîndu-se depuneri de săruri de calciu.

De asemenea, noii detergenți sînt mai puțin toxici pentru pești și complet biodegradabili.

Citrex S 5 se obține prin fermentarea extractului de sfeclă de zahăr, tratat chimic.

· cooperare - dezvoltare

China National Tehnology Import Corporation construiește, în cooperare cu firma niponă Kuraray Co., o fabrică de alcool polivinilic cu o capacitate anuală de 45 000 t. Intrarea în producție va avea loc în aprilie 1976. Valoarea contractului se ridică la 18 mil. dolari și va fi finanțat de Banca de import-export a Japoniei.

★

Republica Populară Bulgaria a planificat realizarea unui complex care va produce amoniac și uree, ce urmează a fi amplasat în cadrul Combinatului de îngrășăminte de la Varna sau Vrața.
Fabrica de amoniac va produce zilnic 1 000 t, în timp ce fabrica de uree 1 800 t.

★

În Japonia, în cadrul complexului de la Nühama se construiește o fabrică de etilenă cu o capacitate anuală de 400 000 t. Aceasta va lucra după tehnologia Stone — Webster de conversie ultraselectivă (U S C). Engineering-ul este asigurat de societatea Stone — Webster. Darea în funcțiune va avea loc în anul 1977.

★

În cadrul Combinatului petrochimic de la Wilton — Anglia, Divizia Petrochimică a societății „I.C.I." a dat în funcțiune prima instalație din țară care produce rășini din petrol. Comercializate sub denumirea de Imprez, acestea sînt o variantă de sinteză a rășinii, fiind în același timp competitive cu terpenele de semisinteză și cu rășinile cumaronindenice.
Fabrica care are o capacitate de 10 000 t/an și care a costat 1 mil. lire, folosește fracțiune alifatică C_5 nesaturată rezultată la cracarea produselor nafta.
Consumul total mondial din acest tip de rășine este de 150 000 t/an.

★

VEB Chemische Werke Buna construiește la Schkopan — Republica Democrată Germană, o fabrică de oxid de etilenă cu o capacitate de 100 000 t/an.
Aceasta se realizează în colaborare cu Societatea Scientific Desing, căreia îi aparține și tehnologia și care asigură engineering-ul de bază, catalizatorul și asistența tehnică la punerea în funcțiune.

★

Potrivit planului său de dezvoltare din perioada 1974 — 1976, Societatea D S M va construi în cadrul complexului de la Limburg — Olanda o fabrică de amoniac cu o capacitate zilnică de 1 500 t. Intrarea în funcțiune va avea loc la sfîrșitul anului 1978, și începutul lui 1979. Amoniacul va fi utilizat la obținerea ureei tehnice pentru melamină, a caprolactamei, precum și pentru îngrășăminte.
Investițiile totale pentru perioada 1974—1979 ale societății amintite sînt de 5 500 mil. Dfl.

★

Societatea Uhde construiește la Tessenderlo — Belgia, pe baza unui contract semnat cu Tessenderlo Chemic, o instalație de electroliză a clorurii de sodiu cu o capacitate anuală de 155 000 t. Aceasta va fi echipată cu celule cu anozi metalici de tipul Hoechst — Uhde 300—100 M (30 m^2), care sînt capabili să suporte o sarcină de 300 K A.
Uhde va livra instalația de tratare a saramurii, celulele de electroliză, precum și instalațiile de tratare a clorului, hidrogenului și sodei caustice.
De asemenea, este prevăzută și o instalație de tratare a apelor reziduale și de purificare a efluenților gazoși.
Darea în exploatare va avea loc în ianuarie 1976.

★

Pînă la sfîrșitul anului 1978 urmează să fie gata și a doua etapă de dezvoltare a Combinatului petrochimic de la Moerdijk — Olanda. În acest scop, firma Shell va investi 65 mil. lire. Marea majoritate a acestor investiții sînt pentru realizarea fabricii care va produce 330 000 t/an stiren și 125 000 t/an oxid de propilenă.
Etilenbenzenul, materie primă necesară fabricării stirenului, va fi obținut într-o instalație realizată în cadrul aceluiași complex. De asemenea, propilena este obținută într-o instalație de cracare.

★

Societățile Degussa și Osterreichische Chemische Werke (OCW) colaborează la realizarea unei tehnologii de fabricare a acidului DL tartaric, care urmează să se încheie în acest an.
OCW va trece apoi la construirea unei fabrici în cadrul combinatului Weissenstein de la Kaernten — Austria. Instalația va fi astfel proiectată, încît să poată fi extinsă pînă la o capacitate de 8 000 t/an.
Decizia de a fabrica acid DL tartaric a fost luată ca urmare a cantității insuficiente de produs natural.
Ca materie primă se va utiliza anhidrida maleică, care este transformată în produs finit cu un randament de 97%.
Acidul obținut este de puritate înaltă, conținutul de metale grele fiind mai mic de 5 p.p.m.

★

La Dudley — Anglia, societatea Sterling Organics investește 2,5 mil. lire pentru realizarea unei noi fabrici de paracetanol. Aceasta va avea o capacitate nominală de 3 000 t/an, dar este astfel realizată încît să poată fi ușor extinsă la 4 500 t/an.
Darea în producție va avea loc la jumătatea anului 1975.

★

Grupul Solvay a anunțat că își va mări producția de clorură ferică, prin construirea unei noi fabrici la Antwerp — Belgia. Aceasta va avea o capacitate inițială de 10 000 t/an clorură ferică pură, fabricată ca soluție de 40%, putînd fi ușor extinsă ulterior. Darea în funcțiune este prevăzută pentru 1 octombrie 1975.
O instalație asemănătoare se află în producție la Zurzach — Elveția.

★

În Argentina, la Campana, cu ajutorul tehnic al firmei M. W. Kellogg, se construiește o instalație industrială care va produce anual 35 000 t fenol și 25 000 t acetonă, din cumen, după tehnologia Hercules.
Firma amintită asigură ingineria de bază și proiectarea. Fabrica urmează să producă în 1977.

★

Pe baza unui contract semnat cu B.P. — Chemicals, societatea Lummus va construi o instalație pentru separarea benzenului din fracțiunea C_4 — C_7, rezultată la cracarea benzinei, care va fi amplasată la Grangamonth — Scoția.
Engineering-ul de bază al procedeului de distilare extractivă Distapex, care va fi aplicat în această fabrică, va fi asigurat de firma Lurgi, în timp ce Lummus asigură proiectarea de detaliu, asistența tehnică la construcție și la punerea în funcțiune, care este prevăzută pentru anul 1977.

★

Societatea suedeză Kema Nord a anunțat că își va mări producția de amine grase a fabricii de la Stockvik de la 8 000 la 18 000 t/an.
În acest scop va monta în termen de șase luni o autoclavă de presiune mare pentru hidrogenare, apreciată a fi de mărime considerabilă.

★

La Terneuzen — Olanda, societatea Broomchemie a început construcția unei instalații pentru producerea derivaților bromurați, cu o capacitate anuală de 1 500 —3 000 t.
Investițiile, apreciate la 10 mil. Dfl., se vor realiza în termen de 18 luni.
Derivații bromurați se obțin și la Wierden, dar autoritățile locale nu au dat aprobare pentru construirea celei de-a doua instalații în aceeași zonă, datorită problemelor legate de poluarea mediului înconjurător.

★

Societatea zambiană Nchanga Consolidated Copper Mines construiește la Kabwe, în colaborare cu firma Lurgi, o instalație pentru cocsificarea cărbunelui, cu o capacitate anuală de 100 000 t.
Firma Lurgi, care deține licența tehnologiei Salem Corp. aplicată aici, asigură engineering-ul pentru cuptorul rotativ de calcinare.
Odată cu intrarea în funcțiune a instalației, la sfîrșitul anului 1975, va fi satisfăcut necesarul intern de cocs pentru industria metalurgică neferoasă, care pînă în prezent este importat.

▲ ▲ ▲

din țările socialiste

Instalație de acid tereftalic în R. D. Germană

În cadrul noilor instalații destinate asigurării cu materiile prime necesare fabricării fibrelor poliesterice a fost pusă în funcțiune în R. D. Germană, la Schwedt, o instalație de acid tereftalic pur, cu o capacitate de producție de 45 mii t/an. Este de menționat că acidul tereftalic pur se fabrică pentru prima dată în R. D. Germană, pînă în acest an necesarul de acid tereftalic pentru fabricarea fibrelor fiind procurat din import. Probele făcute cu fibrele poliesterice rezultate s-au dovedit de calitate superioară, instalația de acid tereftalic atingînd în scurt timp de la punerea în funcțiune atît parametrii cantitativi, cît și calitativi.

În noua instalație, ca materie primă se folosește paraxilenul, care este oxidat catalitic, cu ajutorul aerului, la acid tereftalic. Produsul rezultat are o puritate de minimum 99,4% și poate fi utilizat atît la fabricarea de fibre poliesterice și de rășini pentru industria de lacuri și vopsele, cît și la fabricarea de polimeri ce pot fi prelucrați sub formă de repere pentru industria constructoare de mașini, ca înlocuitori ai pieselor metalice.

Chem. Tech. 1/75

Industria de utilaje chimice din R. S. Cehoslovacă

Industria cehoslovacă furnizează la cheie instalații moderne pentru fabricarea acidului azotic, cu o capacitate de producție de 210 t/zi acid azotic monohidrat. Caracteristicile principale ale acestei instalații sînt următoarele:

— randament ridicat în oxidarea amoniacului;
— conținut redus de componenți toxici în gazele reziduale;
— un grad superior de valorificare a energiei termice, prin folosirea unei turbine de gaz ce funcționează la temperaturi ridicate în condiții de siguranță îmbunătățite;
— un consum redus de platină;
— un grad înalt de automatizare a instalației;
— obținerea unei concentrații corespunzătoare și a unui grad înalt de puritate.

Procedeul folosit constă în introducerea aerului atmosferic filtrat într-un turbocompresor, care îi ridică presiunea la 4 at și îl amestecă cu amoniac. Acest amestec este introdus într-un reactor de oxidare, în care amoniacul, în prezența platinei drept catalizator, este transformat în oxizi de azot. Gazele de reacție sînt răcite, pentru valorificarea căldurii de reacție, într-un generator de abur și apoi într-un preîncălzitor de gaze proaspete, după care sînt introduse într-un condensator și apoi în instalații de absorbție, din coloane suprapuse, în care au loc atît oxidarea, cît și absorbția gazelor nitroase în apă, cu formarea de acid azotic. Acidul format este trecut într-o coloană în care, cu ajutorul aerului, se elimină oxizi de azot nereacționați. Gazele reziduale rezultate din această coloană sînt amestecate cu un combustibil, care constituie un agent de reducere, și sînt arse în prezența unui catalizator. Gazele arse sînt valorificate în scopuri energetice.

Instalația descrisă are o capacitate de 70 000 t/an acid azotic monohidrat, corespunzătoare la o producție zilnică de circa 210 t.

Consumurile specifice pe tona de acid azotic monohidrat sînt următoarele:

amoniac, kg	281
catalizator platin-rodiu, g	0,09
energie electrică, kWh	18
apă de răcire, m^3	100
gaze de reducere, Nm^3	170
manoperă directă, om/schimb	1
NO + NO_2 în gaze reziduale, p.p.m. în funcție de necesități	100—250

Chem. Tech. 1/1975

Utilaje chimice din R. P. Ungară

Industria ungară de utilaje chimice s-a specializat în fabricarea în serie a unor utilaje de mare productivitate pentru fabricarea lacurilor și vopselelor. Dintre tipurile mai reprezentative de utilaje sînt de menționat următoarele:

— Filtrul laminar R S Z 6 prevăzut cu manta de încălzire-răcire ce poate funcționa pînă la temperaturi de 120°C. Dimensiunile de gabarit sînt: ∅ = 920×2250 mm; suprafața de filtrare — 6,3 m^2; presiunile de lucru 4 at.

— Superomogenizatoarele Tip Sz K 23 și Sz K 37, ale căror caracteristice sînt următoarele:

	Sz K 23	Sz K 37
Dimensiuni de gabarit, mm	2350×740×2375	2350×740×2400
Putere instalată, kW	17	30
Turație, rot./min.	458—1400	458—1400
Capacitate, l	600	1250

— Amestecătoare planetare tip BK 250 și BZ 500.

— Moară de laborator echipată cu un motor de 2,6 kW, cu o capacitate de 5 l, cu o finețe a particulelor rezultate de 12—25 μm și cu un debit de 30—100 kg/h.

Chem. Tech. 1/75

Industria de materiale plastice din R. S. Cehoslovacă

În R. S. Cehoslovacă această industrie cunoaște o puternică dezvoltare în cursul actualului plan cincinal. De la o producție totală de 64 000 t în anul 1960, aceasta a crescut la 224 000 t în 1970 urmînd a atinge în acest an 569 000 t. Pe locuitor, producția de materiale plastice a crescut de la 4,7 kg în anul 1960, la 15,6 kg în 1970, urmînd să atingă 17,8 kg în anul 1975. Această creștere rapidă a capacității de producție în actualul plan cincinal se realizează prin punerea în funcțiune a următoarelor obiective:

— Construirea complexului de olefine în colaborare cu R. D. Germană la Zaluzi.

— Dezvoltarea producției de policlorură de vinil și de copolimeri la Combinatul Wilhem Pieck de la Novaky.

— Punerea în funcțiune, la Bratislava, a unei instalații de polipropilenă.

— Crearea de noi capacități de producție pentru rășini sintetice la Usti Nad Labeni.

— Punerea în funcțiune a unei instalații de 40 000 t/an polistiren și a unei instalații de copolimeri ABS de 10 000 t/an, la Kraluppi.

Producția de polimeri planificată la nivelul anului 1975 și prevederile pentru anul 1980 sînt următoarele:

	1975	1980
	t	t
P.V.C. și copolimeri	138 000	190 000
Polietilenă de înaltă presiune	52 000	150 000
Polietilenă de joasă presiune	60 000	100 000
Polipropilenă	78 000	110 000
Polistiren și copolimeri	51 000	80 000
Fenoplaste	33 000	40 000
Aminoplaste	30 000	40 000
Rășini poliesterice, epoxidice	70 600	95 000
Alte materiale plastice	50 000	85 000

Chem. Tech. 1/75

Noi instalații din industria chimică din R. P. Polonă

În cadrul Combinatului chimic de la Police, R. P. Polonă, se construiește o instalație pentru fabricarea bioxidului de titan, cu o capacitate de producție de 36 000 t/an. Aceasta urmează a fi pusă în funcțiune în anul viitor. Costul instalației este estimat la 100 mil. mărci vest-germane. Procedeul folosit,

Kronos, constă dintr-o concentrare prealabilă pe cale termică a minereului, urmată de măcinarea acestuia și de tratarea cu acid sulfuric, care transformă compușii de fier și de titan din minereu în sulfați. În timpul reacției se degajă o cantitate de căldură suficientă pentru a asigura menținerea temperaturii la un nivel care să permită trecerea întregii cantități de fier și de titan din minereu sub formă de sulfat. Sulfații formați cristalizează, și după separare sînt dizolvați în apă. În soluția astfel formată se introduce șpan de fier, care contribuie la reducerea întregii cantități de fier trivalent în fier bivalent. Această reducere are drept scop simplificarea condițiilor de separare prin cristalizare a fierului, întrucît sulfatul feros cristalizează mai greu decît sulfatul feric. Întreaga masă de reacție este introdusă în decantoare de tip Dorr-Oliver, din care soluția separată este filtrată și trimisă în vaporizatoare ce funcționează în regim continuu, pînă cînd se obține un sulfat de titan la o concentrație optimă pentru a fi hidrolizat. În procesul de hidroliză, la cald, sulfatul de titan în prezența apei trece în hidroxid de titan și acid sulfuric. Fierul bivalent rămîne în soluție și este eliminat odată cu acidul sulfuric, în timp ce hidroxidul de titan se depune sub formă de nămol. Acesta, pentru a atinge puritatea necesară, după separare prin centrifugare, este spălat cu agenți reducători și acid sulfuric, pentru a nu lăsa urme de fier în masă. Hidroxidul de titan este apoi calcinat într-un cuptor tubular rotativ, în care, pentru obținerea unor cristale mari de bioxid de titan, se adaugă mici cantități de fosfați bazici.

Calcinarea are loc la temperaturi între 800 și 1000°C.

Clincherul rezultat este răcit și apoi măcinat. Dacă se urmărește obținerea unei rezistențe fotochimice și a unui grad de dispersie foarte mare, bioxidul de titan este supus unui tratament suplimentar. Acesta constă din amestecarea bioxidului de titan cu apă și cu un agent dispersant și din măcinarea lui în stare umedă într-o moară tubulară. Produsul fin măcinat este separat de șlam cu ajutorul unor centrifuge sortatoare, în timp ce granulele mai mari sînt introduse în moara tubulară umedă. Particulele de bioxid de titan fin măcinat sînt acoperite apoi cu o peliculă fină de hidroxid de aluminiu sau de acid silicic. După această operație, șlamul de bioxid de titan se filtrează și se spală cu apă demineralizată, pentru eliminarea sărurilor solubile, apoi este uscat și măcinat cu abur supraîncălzit în mori cu jet, operație prin care are loc un proces de micronizare a particulelor.

Tot în R. P. Polonă se construiește și o fabrică pentru obținerea insecticidului Birlan, destinat combaterii gîndacului de Colorado. Licența pentru fabricarea acestui produs a fost preluată de la Compania Shell, iar know-how-ul a fost pus la punct de către Institutul polonez de chimie organică.

Producția de îngrășăminte chimice din Polonia, exprimată în elemente nutritive, este planificată să crească de la 2,42 mil. t în anul 1970 la 3,8 mil. t în anul 1975. Previziunile pentru anul 1990 sînt de 6,35 mil. t. Pentru atingerea acestor obiective, volumul investițiilor acordat industriei îngrășămintelor chimice în perioada 1976—1980 este estimat la 34,8 miliarde zloți, iar pentru perioada 1980—1990, la 69,5 miliarde zloți. Prin realizarea acestei dinamici de producție consumul de îngrășăminte chimice, exprimat în elemente nutritive, va crește de la 197 kg/ha în anul 1975 la 250 kg/ha în 1980, urmînd să atingă 345 kg/ha în anul 1990.

La Combinatul de îngrășăminte de la Police se dezvoltă industria de azot pentru fabricarea de îngrășăminte complexe. Anul trecut au fost puse în funcțiune o instalație de 455 000 t/an îngrășăminte complexe și o instalație de 101 000 t/an acid fosforic. În afara acestora, s-au construit o linie de amoniac de 467 000 t/an și o linie de uree de 396 000 t/an, iar recent a început construcția unei instalații de acid sulfuric axată pe valorificarea fosfogipsului rezultat din instalațiile de acid fosforic.

E.C.N. dec. 74:
Nitrogen nr. 92/74.

Noutăți în industria chimică din Uniunea Sovietică

Industria chimică din Uniunea Sovietică cunoaște o importantă dezvoltare, axată pe valorificarea gazelor naturale. Pe baza comunicărilor prezentate la Conferința internațională Gas Tech. 74, ținută la Amsterdam anul trecut, rezultă că rezervele certe de gaze naturale din Iacuția ating 250 miliarde m^3, iar cele previzibile — 13 mii miliarde m^3. Gazele naturale din această regiune au următoarea compoziție:

metan, %	96
etan, %	1,2
propan, %	1,2
butan, %	0,1
bioxid de carbon, %	0,3
azot, %	0,6
gaze inerte, %	0,6

Se preconizează că o parte din gazele naturale vor fi exportate lichefiate, iar altă parte vor fi valorificate chimic în Uniunea Sovietică. Astfel, în anul 1973, la Nevinomisk a fost pusă în funcțiune prima instalație Kellog pentru fabricarea amoniacului, cu o capacitate de producție zilnică de 1500 t. Alte două instalații cu capacități similare se află în faza de construcție la Movgorod și la Novomoskovsk. La Severodonețc au fost puse în funcțiune anul trecut alte două instalații similare, folosind același procedeu. Utilajele și engineering-ul pentru toate cele 5 instalații sînt executate de firma Kellog, în colaborare cu firma japoneză Toyo Engineering.

Gazele naturale din zăcămintele de la Tiumen, vestul Siberiei se exportă în Bulgaria și în viitor se vor exporta și în Iugoslavia. Începînd din acest an, R. P. Bulgaria va primi 3 miliarde m^3 de gaze naturale anual, pe care le va valorifica sub formă de amoniac și uree. Pînă în anul 1980, consumul anual de gaze naturale din Uniunea Sovietică se va dubla, ajungînd la 6 miliarde m^3/an cubi anual

Industria de îngrășăminte chimice a Uniunii Sovietice cunoaște o dezvoltare susținută în cursul actualului plan cincinal, ritmul cel mai ridicat de creștere a producției remarcîndu-se la îngrășămintele cu potasiu, așa cum rezultă din tabela de mai jos, în care volumul producției este exprimat în elemente fertilizante:

	1965 mii t	1970 mii t	1975 plan mii t
N	2 710	5 420	7 970
P_2O_5	2 300	3 580	5 730
K_2O	2 370	4 090	8 530
Total	7 380	13 090	22 230
Total producție marfă	31 250	55 430	90 000

Dezvoltările de capacități de producție din actualul plan cincinal sînt axate, în principal, pe îngrășăminte concentrate și complexe. Conform prevederilor, la sfîrșitul acestui an producția de uree va atinge 10 mil. t N și se va extinde utilizarea în agricultură a amoniacului lichid, cea mai concentrată formă de îngrășămînt cu azot. În ceea ce privește îngrășămintele fosfatice, producția de superfosfat simplu este în scădere, actualele instalații fiind în curs de modificare pentru obținerea superfosfatului dublu. Modificările de sortimente din industria de îngrășăminte chimice a Uniunii Sovietice rezultă din tabelele de mai jos, în care se indică, în procente, ponderea fiecărui tip de îngrășămînt din producția totală a anului respectiv.

îngrășăminte cu azot, %

	1965	1970	1975 plan
Azotat de amoniu	55,3	44,7	46,5
Uree	17,2	27,1	25,6
Soluții amoniacale	13,9	14,3	8,3
Amoniac lichid	—	—	0,5
Sulfat de amoniu	10,2	7,3	7,2
Îngrășăminte complexe	1,0	4,8	11,0
Alte îngrășăminte	2,4	1,8	0,9

îngrășăminte fosfatice, %

	1965	1970	1975 plan
Superfosfat simplu	86,4	63,5	31,2
Superfosfat dublu	6,6	21,2	19,6
Zgure bazice	2,8	1,9	0,9
Îngrășăminte complexe	2,7	11,2	36,3
Alte îngrășăminte	1,5	4,4	4,2

Pentru asigurarea cu materii prime necesare industriei de îngrășăminte fosfatice, Uniunea Sovietică a încheiat un tratat de colaborare de lungă durată cu Marocul, pe baza căruia Uniunea Sovietică va livra echipamente și instalații pentru amenajarea de exploatări miniere, drumuri și porturi, în vederea valorificării marilor zăcăminte de roci fosfatice de la Meskalas, ale căror rezerve la adîncimea de un metru sînt estimate la 800 mil. m^3, iar la adîncimea de 10 m la 8 mrd. m^3. În schimb, pînă în anul 1980 Uniunea Sovietică va primi din Maroc între 3 și 5 mil. t/an rocă fosfatică, furniturile urmînd a fi dublate în următorii 10 ani.

La sfîrșitul anului trecut, la Dzambul a intrat în funcțiune o instalație de fosfor elementar, iar la Gomel, în Bielorusia, o instalație de acid fosforic și una de fosfat monoamoniacal cu o capacitate de producție de 540 mii t/an. La Kingisep se construiește, în colaborare cu R. S. Cehoslovacă, R. P. Ungară și R. P. Bulgaria prin cooperare, o instalație de fosfat monoamoniacal, iar la Krasnouralsk, capacitatea de producție de superfosfat triplu a fost mărită la un milion t/an. Tot în anul 1974 a fost extinsă capacitatea de producție a Combinatului de îngrășăminte chimice de la Voskresensk prin darea în funcțiune a noilor instalații: de acid fosforic, de 110 000 t/an, de acid sulfuric, de 360 000 t/an, de amoniac de 170 000 t/an și de fosfat de amoniu, de 230 000 t/an.

E.C.N. dec. 74
Phosphorus and Potassium, dec. 74

Industria de îngrășăminte chimice din R. D. Germană

Această industrie a cunoscut o asemenea dezvoltare, încît în cincinalul următor R.D.G, în trecut importatoare de îngrășăminte cu azot, va deveni exportatoare. La sfîrșitul acestui an, cînd toate investițiile de la Combinatul chimic de la Piesteritz vor fi terminate, acest complex va furniza singur peste un mil. t de îngrășăminte cu azot. Anul trecut, pe această platformă a fost pusă în funcțiune o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 360 000 t/an, folosind procedeul Kellog și utilaje livrate de firma japoneză Toyo Engineering, precum și o instalație de uree de 160 000 t/an, livrată de R. S. Cehoslovacă. Anul acesta sînt în curs de montaj și urmează a fi puse în funcțiune, pînă la sfîrșitul anului, încă o instalație de amoniac de 360 000 t/an, livrată de aceiași furnizori, precum și două instalații de uree, de cîte 160 000 t/an fiecare, proiectate de Chemoproiect Praga.

Combinatul chimic de la Leuna a pus la punct un procedeu pentru obținerea de normal parafine $C_{10} - C_{22}$ pe baza unor procese de absorbție și desorbție ciclice cu ajutorul sitelor moleculare. Procedeul a fost brevetat sub denumirea de Leuna Parex și constă din folosirea alternativă a trei coloane de separare cu site moleculare în strat fix, reglate astfel încît din instalație să rezulte în mod continuu un amestec de *n*-parafine cu o puritate de minimum 99%. Pentru aceasta un amestec de normal parafine de înaltă puritate, produsul rezultat din absorbție, de puritatea amintită, este supus unui proces de rafinare suplimentar, iar după purificare acesta este apt pentru a fi utilizat la fabricarea detergenților biodegradabili, a agenților de înmuiere și ca mediu nutritiv pentru dezvoltarea microorganismelor, pentru obținerea unor proteine prin procedee de biosinteză.

E.C.N. dec. 74

brevete

PROCEDEU DE INDEPĂRTARE A OXIZILOR DE AZOT DIN GAZELE REZIDUALE

BREVET NR. 57265

Invenția se referă la un procedeu de îndepărtare a oxizilor de azot din gazele reziduale, prin descompunerea catalitică a acestor oxizi.

Prin acest procedeu se face reducerea oxizilor de azot din gazele reziduale cu hidrocarburi alifatice inferioare cu 1—4 atomi de carbon, realizîndu-se un amestec cu un raport volumetric hidrocarburi/oxizi de azot de 4 : 1—3 : 2, care se preîncălzește la 300—550 C și se trece peste un catalizator ce conține 30—70% Fe_2O_3, 0—60% Cr_2O_3, 0—55% ZnO și 0—20% MnO.

Invenția se referă atît la procedeul de distrugere a oxizilor de azot, cît și la procedeul de obținere a catalizatorului prin coprecipitarea elementelor respective din soluții apoase de sulfați sau azotați cu hidrați alcalini, amoniac, carbonați alcalini sau de amoniu, la temperatura de 60—90°C, și calcinare la temperatura de 450—600°C, timp de 5 la 10 ore.

Procedeul, conform invenției, permite folosirea amestecurilor de hidrocarburi alifatice inferioare și folosește catalizatori accesibili și eficace, care elimină noxele din gazele reziduale cu conținut de oxizi de azot cuprins în limite foarte largi, de 50—15 000 p.p.m.

Dosar nr. 72004
Data înregistrării: 21.08.1972
Data publicării : 26.08.1974
Autori:
Dr. ing. Iancu Horescu
Ing. Valentin Medeleanu
Int. cl. CO 1 b 21/20
Cl.: 12i, 21/20
C.Z.U.: 661.982
Titular:
C.I.C. Tîrgu Mureș

PROCEDEU DE OBȚINERE A PEROXIDULUI DE DICUMIL

BREVET NR. 57250

Invenția se referă la un procedeu de obținere a peroxidului de dicumil, pornind de la hidroperoxid de cumen și α-metilstiren și utilizînd drept catalizator halogenura acidă a unui acid organic, un derivat halogenat sau oxihalogenat al fosforului sau sulfului. Raportul dintre cei doi reactanți poate varia între 0,5 și 3 moli hidroperoxid de cumen pentru 1 mol α-metilstiren, catalizatorul adăugîndu-se în proporție de 2.10^{-5}—$2.10m^{-1}$moli pentru 1 mol de α-metilstiren, fie în amestecul celor doi reactanți, fie numai la unul dintre ei, al doilea reactant adăugîndu-se după aceea. Amestecul de reacție se menține sub agitare continuă la o temperatură fixă sau variabilă cuprinsă între 10 și 80°C.

Procedeul, conform invenției, duce la obținerea de randamente ridicate în peroxid de dicumil, folosește materii prime ieftine și ușor accesibile, catalizatorii utilizați pot fi dozați ușor și cu precizie asigurînd un timp de reacție scurt.

Dosar nr. 65123
Data înregistrării: 28.11.1970
Data publicării : 20.08.1974
Autori:
Chim. Francisc Potmischil
Chim. Ladislau Csomontanyi
Int. cl.: C 07 c 73/00
Cl: 12 0,14
C.Z.U.: 547.3
Titular:
Combinatul petrochimic-Brazi

documentare

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Determinarea compoziției de echilibru în sistemul azot—fosfor—oxid de carbon. Deoarece în procesul de obținere a fosforului prin procedeul electrotermic în faza gazoasă se găsește o mare cantitate de oxid de carbon, devine necesară o cunoaștere amănunțită a sistemului P—N—O—C. Autorii au studiat sistemul menționat în intervalul temperaturilor cuprinse între 1000 și 6000°K și au trasat curbele de cvasiechilibru al sistemului, la intervale de cîte 500°K. Din calcule termodinamice a rezultat că este posibilă transformarea fosforului în monoazoturâ de fosfor, PN, în prezența unor cantități considerabile de CO, la temperaturi de 1000—4000°K. A fost dedusă ecuația care descrie procesul și s-a determinat că la un raport CO: P = 2,5 corespunde un consum minim de energie (5,48 kWh/kg PN).

Fedorov, V. I., Krasnokutski, I. I., Ganz, S. N. și Parhomenko, V. D., J. Prikl. Him., **48**, nr. 1, ian. 1975, p. 122—126.

Extragerea potasiului din soluții apoase cu ajutorul hexanitrodifenilaminei în nitrobenzen. II. Echilibrul de distribuție al sistemului NaCl—HDPA. Posibilitatea de obținere a sărurilor de potasiu din soluții saline, în special din apa de mare sau din soluții concentrate, este strîns legată de selectivitatea pe care hexanitrodifenilamina (HDPA) o poate exercita asupra sărurilor de potasiu și de sodiu, precum și de alți ioni, la extragere cu un solvent. Autorii au studiat distribuția de echilibru al ionilor de sodiu între o soluție apoasă de clorură de sodiu și o soluție în nitrobenzen de hexanitrodifenilamină, în vederea stabilirii ecuației care să permită cunoașterea concentrației. Rezultatele obținute au fost confruntate cu valorile analoge, care au fost determinate în cazul potasiului.

Marrelli, L., Polcaro, A. M. și Ricci, P. F., Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 12, dec. 1974, p. 821—823.

Cinetica procesului de sulfonare a toluenului și *o*-xilenului în mediu de 1,2-dicloretan. În procesul de sulfonare a toluenului și *o*-xilenului, luați în exces, cu acid clorsulfonic, în mediu de 1,2-dicloretan, predomină formarea monosulfoacizilor. Randamentele de obținere a cloranhidridelor și sulfonelor nu trec de 1%. După capacitatea lor de a forma sulfone, hidrocarburile cercetate se dispun în seria: benzen > toluen > *o*-xilen. Studiul cineticii procesului la temperatura de —30°C a arătat că în perioada corespunzătoare formării unei cantități de sulfoacizi de 25—75% viteza reacției dintre acidul clorsulfonic și toluen sau *o*-xilen depinde numai într-o mică măsură de concentrația hidrocarburii respective; ea este descrisă printr-o ecuație de ordinul unu, în raport cu acidul clorsulfonic.

Gnedin, B. G. și Rudakova, N. N., Izv. Vissih Ucebn. Zavedenii, Him. i Him. Tehnol., **17**, nr. 12, dec. 1974, p. 1820—1823.

Producerea acidului acetic. Noua instalație de obținere a acidului acetic realizată de Monsanto Company lucrează la presiuni mai scăzute decît instalațiile obișnuite. În acest proces, acidul acetic rezultă din metanol, prin cataliză omogenă în fază lichidă, catalizatorul fiind un complex de sodiu solubil și un promotor de iodură, care permite carbonilarea metanolului la presiuni scăzute și selectivitate mare.

Sînt descrise cinetica carbonilării metanolului și mecanismul reacției, insistîndu-se asupra rolului pe care îl au complecșii de sodiu în ciclul catalitic.

Roth, J. F., Platinum Metals Rev., **19**, nr. 1, ian. 1975, p. 12—14.

Cercetarea oxidării propenei pe săruri de wolfram. În timp ce numeroase cercetări au fost efectuate asupra compușilor de molibden folosiți drept catalizatori, există puține informații cu privire la comportarea sărurilor de wolfram, deși aceste două elemente sînt izoelectronice.

În lucrare a fost urmărită comportarea catalitică a unor wolframați de cationi bi- și trivalenți, la oxidarea propenei. Din analiza produselor de reacție rezultă un spectru larg de compuși de oxidare intermediari. Reacția la suprafață dă ca produse principale acroleina și acetaldehida, în timp ce în fază gazoasă se produce epoxidarea propenei.

Este studiată comportarea catalitică a celor șase wolframați în corelație cu stabilitatea lor termică. De asemenea, este analizată comportarea generală a catalizatorilor considerați prin compararea selectivității lor în reacțiile eterogene de suprafață.

Zanderighi, L. și Carra, Z., Chim. Ind. (Milano), **56**, nr. 12, dec. 1974, p. 815—820.

Noi catalizatori de nichel nepiroforic. În cadrul studiului complex al catalizatorilor de nichel, autorii au obținut noi tipuri de catalizatori nepiroforici folosind aliaje de Ni—Si, Ni—Al—Si, Ni—Mg și Ni—Zn. Prin termodesorbție și analiză termomagnetică s-a constatat că noii catalizatori au suprafața specifică și conținutul de hidrogen mai mici decît în cazul nichelului Raney. Tăria legăturii hidrogenului adsorbit superficial este foarte slabă, cea mai mare parte din hidrogen desorbindu-se în cursul proceselor de uscare la temperatura camerei, în curent de gaz inert. În cursul păstrării catalizatorilor noi, cantitatea de hidrogen scade, dar cresc tăria legăturii și temperatura maximă de desorbție. Conținutul de nichel feromagnetic al noilor catalizatori este mai mic decît al nichelului Raney, dar conținutul specific de hidrogen și activitatea catalitică a nichelului feromagnetic sînt mai mari decît la nichelul Raney.

Heiszman, J., Békassy, S., Tungler, A. și Petro, J., Magy. Kem. Folyóirat **80**, nr. 12, dec. 1974, p. 560—569.

Studiul complex al catalizatorilor de nichel. Studiind pe calea termodesorbției și termomagnetic diferitele sorturi de nichel Raney obținut în condiții variate de lucru, s-a determinat existența a două tipuri de hidrogen care se desorb la 50—130 și, respectiv la 150—200°C. O parte din hidrogen se adsoarbe pe suprafața catalizatorului, iar cealaltă parte în interiorul lui. Hidrogenul legat superficial ia parte, în special, la reacțiile de hidrogenare desfășurate la temperatură obișnuită și presiune normală.

Heiszman, J., Petró, J. și alții, Mag. Kem. Folyóirat, **80**, nr. 12, dec. 1974, p. 556—559.

Influența compoziției catalizatorului și a gazului de reacție asupra procesului de oxidare a bioxidului de sulf. Cercetările recente privind cinetica și mecanismul de oxidare a SO_2 pe catalizatori de vanadiu au arătat că oxidarea SO_2 are loc într-o peliculă formată din componenta activă, lichidă, a catalizatorului, distribuită pe suprafața porilor suportului. Componenta activă a catalizatorilor de vanadiu o constituie V_2O_5 și V_2O_4, dizolvați sau legați chimic cu topitura de sulfat, pirosulfat sau polisulfat a metalelor alcaline (K, Na), de tipul $Me_2O \cdot nSO_3$. S-a stabilit experimental că volumul soluției active din punct de vedere catalitic, aflată în porii catalizatorului, precum și compoziția acesteia, la un anumit raport $Me_2O: V_2O_3$, depind într-o mare măsură de presiunile parțiale și de raportul dintre SO_3, SO_2 și O_2 din faza gazoasă, precum și de temperatura de la care are loc procesul.

Mihalek, I., Vosolsobe, I. și Muhlenov, I. P., J. Prikl Him., **48**, nr. 1, ian. 1975, p. 80—84.

INGINERIE CHIMICĂ

Comportarea straturilor fluidizate la viteze mari de curgere: caracterizarea regimurilor de curgere. Un strat fluidizat pentru gaze poate fi considerat ca un amestec de două faze: o fază continuă de „emulsie" în condiții minime de fluidizare, prin care curge o fază discontinuu de „bule" de densitate mică. În straturile fluidizate din industrie, alcătuite din particule cu diametre mici, vitezele de curgere sînt însă mult mai mari decît în cazul fluidizării minime folosite uzual în practică.

Pentru studierea comportării straturilor fluidizate la viteze mari de curgere (peste 300 ori viteza minimă de fludizare), au fost puse la punct o aparatură specială și metode statistice pentru analiza datelor. În cazul unui strat fluidizat relativ larg (15 cm diametru interior) au fost măsurate și discutate proprietățile fazei de „bule" la viteze mari de gaz.

Se desprind trei regimuri de curgere, care au fost caracterizate. Timpul de regim de curgere pare să fie determinat de mărimea particulelor solide și de viteza gazului.

Se dau interpretările teoretice ale fenomenelor.

Carotenuto, L., Crescitelli, S. și Donsi, G., Ing. Chim. Ital., **10**, nr. 12, dec. 1974, p. 185—193.

Semifluidizarea. Studiu de proiectare. Restrîngerea parţială a expansiunii libere a unui strat fluidizat oferă potenţiale imense în procesele care cuprind transfer de căldură şi (sau) de masă şi poate fi aplicată în reactoare catalitice, coloane de schimbători de ioni, extractoare cu solvenţi etc.

Au fost efectuate studii în vederea stabilirii vitezelor maxime şi minime de semifluidizare. Sînt prezentate date privind viteza de semifluidizare la unele sisteme gaz-solid, influenţa înălţimii unui strat static asupra vitezei minime de semifluidizare, precum şi compararea vitezelor calculate cu cele stabilite experimental etc.

Roy, G. K. şi Sen Gupta, P., Processing, ian. 1975, p. 10—11

Principiile de alegere a filtrelor şi centrifugelor. Se analizează parametrii fundamentali în vederea alegerii optime a filtrelor sau a centrifugelor folosite în operaţiile de separare a solidelor de lichide din suspensii. Se prezintă parametrii caracteristici ai suspensiilor şi criteriile preliminare pe baza cărora se poate alege utilajul de tipul optim. Se dă o diagramă pe baza căreia se poate face alegerea filtrelor şi centrifugelor pentru diferite procese industriale, în funcţie de caracteristicile suspensiei prelucrate.

Wieczorek, J. şi Bednarczyk, K., Przem. Chem. 52, nr. 12, dec. 1974, p. 734—738.

Filtrarea suspensiilor ce dau naştere la turte cu rezistenţă variabilă în timp. Pe baza ecuaţiei de filtrare, generalizată pentru lichidele newtoniene şi nenewtoniene, şi admiţînd că există o relaţie indirectă între rezistenţa medie a turtelor şi tensiunile de forfecare ce apar în timpul formării turtelor, a fost dezvoltată o ecuaţie liniară de tipul $\frac{t}{V^2} = f(V)$, care permite descrierea proceselor de filtrare. Ecuaţia a fost verificată pe sisteme care se caracterizează prin variaţia în timp a rezistenţei specifice de filtrare a turtelor. Rezultate reproductibile se obţin în cazul suspensiilor cu un conţinut redus de substanţă solidă (pînă la 0,25 g/l).

Wronski, S. şi Laskowski, L. K., Chem. Tech. (Berlin), 27, nr. 2 febr. 1975, p. 88—90.

Talere interschimbabile pentru coloanele din material ceramic. În vederea creşterii eficienţei şi lărgirii domeniilor de utilizare a coloanelor ceramice folosite la separarea mediilor puternic agresive, au fost realizate două noi talere din porţelan dur — talerul cu ventil K2 şi talerul KO—, cu diametre nominale de 400 şi 800 mm. Talerul K2 este primul taler ceramic cu elemente dinamice interschimbabile care, sub aspectul performanţelor, este echivalent cu un taler cu clopoţei cu o clasă de diametru superioară. Talerul KO se plasează sub aspectul performanţelor tehnologice, între un taler cu ventil şi unul cu sită. În privinţa construcţiei, el este realizat astfel încît să asigure un regim stabil de lucru, nefiind sensibil la înfundări şi murdăriri.

Meyer, G. şi Hoppe, K., Chem. Tech. (Berlin), 27, nr. 2, febr. 1975, 93—97.

Un nou tip de reactor pentru oxidarea vaporilor de fosfor la P_2O_5. La Institutul pentru chimie şi tehnologie anorganică de la Iliwice (R.P.P.) a fost realizat un reactor fără căptuşeală interioară, pentru obţinerea pentoxidului de fosfor. Reactorul, confecţionat din oţel OH 18N9T,a fost astfel conceput încît pereţii săi să se acopere din primele clipe de funcţionare cu o topitură sticloasă de pentoxid de fosfor, care să protejeze oţelul la acţiunea atmosferei agresive şi a temperaturilor înalte. Încercările la scară-pilot au demonstrat că acest reactor — practic o cameră de ardere cilindrică, prevăzută cu un arzător central de fosfor şi răcită în exterior cu apă — poate servi cu succes la obţinerea pentoxidului de fosfor chimic pur.

Aniol, S., Homiakov, A., Marszalek, J. şi Szymonik, S., Chem. Tech. (Berlin), 27, nr. 2, febr. 1975, p. 78—79.

COROZIUNE

Acoperiri metalice şi metaloidice prin depunere chimică din fază gazoasă. Ţinînd seamă de faptul că principalele substanţe care formează acoperiri rezistente la coroziune şi la abraziune, adică metalele refractare, carburile, borurile şi siliciurile lor, nu permit depunerea lor prin electroplacare sau vid, a fost dezvoltată o nouă tehnică de depunere chimică din faza de vapori (CVD). Se alege un compus volatil al metalului refractar — respectiv o halogenură sau un carbonil — care, la temperaturi între 400 şi 2500 °C şi în prezenţa hidrogenului, a metanului şi, eventual, a metiltriaminei, depune metalul pe substrat în formă metalică sau de carbură (ZrC, TiC, W_2C, W, Ta, Nb etc.). Tehnologia este foarte simplă şi mai ieftină decît tehnologiile uzuale de căptuşire, aplicare prin pulverizare cu flacără sau plasmă.

Archer, N. J., Chem. Eng., nr. 292, dec. 1974, p. 780—782.

Pelicule de argilă ca material de protecţie la oxidare la temperaturi înalte. Protecţia metalelor la oxidare la temperaturi de pînă la 1000 °C se realizează prin acoperire cu un strat subţire de montmorilonit. Structura lamelară a argilei explică capacitatea acesteia de a asigura acoperiri continue ale metalelor cu dilataţie termică diferită. Tehnica de realizare a acoperirilor montmorilonitice mai necesită experimentări la scară industrială. Este de aşteptat, însă, ca, în lumina actualei crize a petrolului şi a probabilei crize a materiilor prime, folosirea acoperirilor ceramice să capete o largă răspîndire pentru protecţia metalelor deficitare sau a celor ce impun un consum mare de energie pentru obţinerea lor.

White, D., Chem. Eng., nr. 292, dec. 1974, p. 783—785.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Unele probleme legate de tehnologia acidului sulfuric. Se prezintă unele aspecte economice legate de punerea în funcţiune a unor noi uzine de H_2SO_4 cu capacităţi mari de producţie (pînă la 3 000 t H_2SO_4 100%/24 h), precum şi problemele tehnologice specifice. Se descriu şi se dau schemele corespunzătoare ale unor puncte principale ale fabricii de H_2SO_4 (instalaţiile de preparare a materiei prime, de ardere a sulfului, de contact, de uscare a gazelor şi de absorbţie.

Kowalewski, Z., Przem. Chem., 53, nr. 11, noiemb. 1974, p. 671—675.

Influenţa unor caracteristici fizico-chimice ale gelurilor acidului silicic asupra cristalizării zeoliţilor de tipul Na—Y. În prezent, pe plan mondial, sînt în curs cercetări intense pe linia obţinerii de site moleculare pe bază de zeoliţi. Autorii au cercetat, în fază semiindustrială, producerea zeoliţilor de tipul Na—Y, cu un raport molar SiO_2/Al_2O_3 ridicat (modul $n > 5$), folosind drept materii prime aluminatul de sodiu şi gelul de silice. S-a stabilit că există o dependenţă liniară între viteza reacţiei de depolimerizare a gelurilor de SiO_2 şi viteza de cristalizare a zeolitului Na—Y. S-a emis ipoteza că una dintre fazele fundamentale în procesul de cristalizare a Na—Y, o constituie reacţia dintre grupele ^-OH şi suprafaţa gelului de SiO_2.

Borowiak, M. A., Berak, J. M., Sznajder, J., Milenkiewicz, W. şi Czarnecka, B., Przem. Chem., 52, nr. 12, dec. 1974, p. 746—748.

Obţinerea oxidului de niobiu prin oxidare anodică. Oxidul de niobiu reprezintă un nou valoros material tehnic, care se poate utiliza drept absorbant activ în tehnica vidului înaintat, catalizator în procese chimice ş.a. A fost pus la punct un nou procedeu de producere a oxizilor de niobiu, prin oxidarea anodică a tablei de niobiu metalic. S-au stabilit următoarele condiţii de lucru optime: electrolitul — o soluţie 10% H_2SO_4 cu un adaos de 20 g/l NaF; densitatea de curent anodică 1 A/dm^2; temperatura 20 °C; durata —1 h. În aceste condiţii se obţin pelicule de oxizi de niobiu cu o grosime de peste 100 μ.

Bogoiavlenski, A. F. şi Lipatova, N. E., Izv. Vissih Ucebn. Zavedenii, Him. i Him. Tehnol., 17, nr. 12, dec. 1975, p. 1766—1768.

INGRĂŞĂMINTE

Cercetarea reacţiei dintre produsele intermediare din sinteza carbamidei şi acizii fosforici la scară de laborator. Se apreciază că pe linia producerii de îngrăşă-

minte complexe N—P mari perspective prezintă îngrăşămintele rezultate pe baza reacţiei dintre carbamidă, precum şi produsele intermediare din sinteza carbamidei şi acizii fosforici. Tehnologia acestor procese se bazează pe studiul sistemelor policomponente $CO(NH_2)_2—NH_3—CO_2—P_2O_5—H_2O$ şi $CO(NH_2)_2—NH_3—P_2O_5—H_2O$. Se prezintă instalaţia de laborator şi rezultatele cercetărilor obţinute în urma studiului reacţiei dintre carbamida topită şi acid fosforic, de concentraţii 34, 50 şi 100%, la temperaturi cuprinse între 80 şi 150°C, şi la presiuni variind între 0 şi 40 atm. Au fost stabilite condiţiile de lucru optime pentru diferite variante tehnologice.

Sarbaev, A. N., Skotnikov, A. A. şi Koreakin, A. G., J. Prikl. Him., **48**, nr. 1, ian. 1975, p. 7—11.

Relativ la obţinerea azotatului de calciu din extractul azotic din fosforite. S-a stabilit că în cazul fosforitelor cu un raport ridicat $CaO:P_2O_5$, în anumite condiţii de lucru, se pot obţine îngrăşăminte cu un conţinut considerabil mai ridicat de P_2O_5 hidrosolubil (în raport cu P_2O_5 total), decît din apatite. Astfel, pentru fosforite cu raportul $CaO:P_2O_5$ = 1,5:1, după atacul cu acid azotic de 50 şi 55%, în soluţiile răcite se obţin rapoarte $CaO:P_2O_5$ de 0,42:1 şi, corespunzător, de 0,20:1, ceea ce corespunde unor conţinuturi de P_2O_5 hidrosolubil de 43 şi 75%, faţă de P_2O_5 total.

Akimov, L. I., Dimitrievski, B. A. şi Kopilev, B. A., J. Prikl. Him., **48**, nr. 1, ian. 1975, p. 3—6.

LACURI ŞI VOPSELE

Interesul crescînd pentru vopsele ignifuge. Vopselele ignifuge au dobîndit în ultimul timp un interes accentuat. Condiţiile cerute unor vopsele ignifuge sînt: stabilitate la depozitare, acţiune necorodantă, posibilitate de vopsire uşoară, aspect estetic, insensibilitate faţă de murdărie, umiditate şi baze slabe, obţinere în diferite nuanţe. Sînt indicate condiţiile care trebuie respectate în cazul folosirii vopselelor ignifuge pe lemn şi pe oţel.

Weyers, H., Farbe Lack, **80**, nr. 12, dec. 1974, p. 1115—1116.

Determinarea potenţiometrică a fotoactivităţii pigmenţilor de bioxid de titan. După ce sînt descrise pe scurt diferitele metode elaborate pentru stabilirea capacităţii de rezistenţă a pigmenţilor, este prezentată metoda propusă de autori, o metodă simplă, care constă în măsurarea potenţialului unui sistem redox iradiat, albastru de metilen/leucobaza colorantului, în prezenţă de pigment şi în absenţă de oxigen. Între fotoactivităţile obţinute şi valorile de cretare stabilite într-un weather-O-meter, precum şi într-o staţiune de expunere la intemperii, s-a constatat o relaţie liniară simplă la eşantioane de bioxid de titan (amastas sau rutil), atît tratate în prealabil, cît şi netratate.
Metoda permite determinarea într-un timp scurt (2—3 h), a fotoactivităţii pigmenţilor de TiO_2 şi a stabilităţii la cretare, sub influenţa intemperiilor.

Nedorost, M. şi Pokorny, M., Farbe Lack, **80**, nr. 12, dec. 1974, p. 1117—1122.

MEDICAMENTE

Comportarea la reacţii a celulozelor şi carboximetilcelulozelor faţă de medicamente cationice 2. Capacitatea de legare a carboximetilcelulozei faţă de medicamente cationice. Pentru aprecierea interacţiunilor dintre medicamente cu sarea de sodiu a carboximetilcelulozei trebuie să se ţină seamă, pe de o parte, de caracterul de polielectrolit al sorbentului şi, pe de altă parte, de lipofilia cationilor medicamentelor. În cadrul studiului efectuat s-au folosit două grupe de medicamente: o grupă la care interacţiunile s-au evidenţiat prin formarea unor produse greu solubile şi o grupă la care nu s-a observat nici un fel de precipitare.
Precipitatele rezultă între carboximetilceluloză şi substanţe cationice, atunci cînd partenerul de reacţie are porţiune de moleculă net hidrofobă, ca, de exemplu, clorurile de alchilpiridiniu, sau amitriptilină. Proprietăţile fizico-chimice ale medicamentului au influenţă asupra structurii produsului de precipitare.
Medicamentele cu porţiuni de moleculă mai puţin hidrofobe formează un precipitat numai cînd sînt în concentraţii mari — cazul clorpromazinei — sau nu formează nici un precipitat vizibil — cazul sulfatului de 8-hidroxichinolină, respectiv fenilalchilaminei. Interacţiunile slabe pot fi identificate numai prin modificarea activităţii carboximetilcelulozei.

Rupprecht, H., Mansel, L. şi Ullmann, E., Pharm. Ind., **37**, nr. 1, ian. 1975, p. 22—23.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Tendinţe de dezvoltare în producţia materiilor prime şi intermediare pentru obţinerea detergenţilor. Se caracterizează următoarele materii prime şi intermediare utilizate în industria detergenţilor: *n*-parafine, alchilbenzen, alcooli şi acizi graşi, alfa-olefine. Se prezintă procedeele aplicate, date referitoare la producţia şi preţul de cost, şi se fac aprecieri de perspectivă privind materiile prime arătate.

Stoszek, S. şi Borkowska, J., Chemik, **27**, nr. 11, 1974, p. 407—411.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Obţinerea şi direcţiile de utilizare a mesitilenei şi a derivaţilor acesteia. Se prezintă situaţia actuală şi tendinţele de dezvoltare în producţia mesitilenei şi a derivaţilor acesteia. Se descriu: materiile prime; procedeele moderne de sinteză; producţia pe plan mondial. Se apreciază că în viitor producţia mesitilenei va înregistra o creştere considerabilă, iar domeniile de utilizare se vor lărgi.

Klosowicz, R., Chemik, **27**, nr. 11, 1974, p. 411—414.

Recuperarea economică a hidrocarburilor aromatice. Hidrocarburile aromatice benzen, toluen, cei trei xileni, obţinute pînă recent ca subproduse din industria carbochimică, au putut fi recuperate în cantităţi substanţiale în procedeul de piroliză a gazolinei rezultate ca subprodus la obţinerea etilenei prin cracarea termică a petrolului.
Procedeul de recuperare a hidrocarburilor aromatice constă într-o distilare extractivă, cu solvent (N-metilpirolidonă). Amestecurile de hidrocarburi aromatice, lipsite de hidrocarburi nearomatice, sînt apoi separate prin suprafracţionare, conducînd la produse de înaltă puritate. Randamentul în aromatice depinde în mare măsură de conţinutul în hidrocarburi nearomatice din materia primă; el este de obicei de 95/99%.
Sînt indicate schema procedeului, consumurile specifice şi diferitele aspecte avantajoase.

Thorne, J. G. M., Processing, ian. 1975, p. 8—9.

ANTIDĂUNĂTORI

Influenţa vaporilor de apă şi a ridicării temperaturii asupra acţiunii sterilizante a gazelor microbicide. Au fost efectuate studii în vederea stabilirii influenţei ridicării temperaturii şi (sau) a umezirii directe în sterilizator asupra produsului supus sterilizării. Controlul sterilizării a fost efectuat de către bioindicatori. S-a constatat că umezirea directă în sterilizator, în timpul sterilizării la rece, cu amestecuri de gaze ce conţin etilenoxid, accelerează adsorbţia de gaze şi influenţează negativ desorbţia acestora. Deoarece procesul de sterilizare are loc la 50°C, în timpul gazificării se dizolvă cantităţi mari de gaze în apă, astfel încît, în prezenţă de ioni de clorură, se formează etilenclorhidrină.
Sînt date diagrame care ilustrează adsorbţia şi desorbţia etilenoxidului după tratare cu etox (90% etilenoxid şi 10% CO_2) şi etoxiat (45% etilenoxid, 45% formiat de metil şi 10% CO_2) în diferite condiţii de lucru.

Jordy, A., Pharm. Ind., **37**, nr. 1, ian. 1975, p. 23—27.

Bromphenvinphos — un nou insecticid cu toxicitate moderată pentru combaterea gîndacului de Colorado. Rezultatele mai multor ani de cercetare la Institutul de cercetări de tehnologie organică din Varşovia s-au concretizat prin obţinerea unui valoros insecticid, şi anume a 0,0-dietil-0-1-(2,4-diclorfenil)-2-bromvinilfosfatului deosebit de

eficient în combaterea gîndacului de Colorado (Laptinotavsa decemlineata Say) și a altor dăunători (Phorbia brassicae Bouche și Hylemya antiqua Meig). El este eficace și împotriva paraziților animalelor, prezentînd o toxicitate moderată pentru animalele cu sînge cald. În modul acesta s-a reușit să se pună la îndemîna agriculturii un insecticid deosebit de valoros în situația interzicerii prin lege a folosirii DDT.

Fulde, S. și Bavvniak, E., Chem. Tech. (Berlin), 27, nr. 2, febr. 1975, p. 86—88.

ADEZIVI

Studiul proceselor de lipire între suprafețele metalice și cele din material plastic. Influența stării suprafeței metalice asupra rezistenței și a stabilității în timp a straturilor de lipire a fost determinată prin încercări de sorbție și de aderență. Cu toate că legăturile dintre suprafața metalică și, de exemplu, un adeziv de reacție sînt de natură chimică, rezistența stratului de lipire scade deseori în prezența apei în stratul interfacial. Apar în acest caz mecanisme de deteriorare și cedare a stratului de lipire.

Brockmann, W., Adhäsion, 19, nr. 1, ian. 1975, p. 4—13.

Măsurarea unghiului de contact în vederea aprecierii interacțiunii dintre hîrtie și rășina de impregnare. Drept criteriu al capacității de impregnare a hîrtiilor cu rășini melaminice și fenolice în funcție de conținutul de lignină și hemiceluloză, natura fibrelor și greutatea specifică a hîrtiei, au fost alese unghiul de contact și variația acestuia în timp. A reieșit că unghiul de contact format de rășina fenolică este mai mic și scade mai repede decît cel format de rășina melaminică. Odată cu creșterea conținutului de lignină, unghiul de contact al rășinii fenolice scade, iar cel al rășinii melaminice crește. Variația unghiului de contact este mai mică la hîrtiile bogate în hemiceluloză.

Chehata, A. și Pavlitschi, M., Adhäsion, 18, nr. 12, p. 358—362

CHIMIE ANALITICĂ

Cercetarea sistemului vanadiu [V^{4+}, V^{5+}]-pirocatehină—4-aminoantipirină și utilizarea acestuia în chimia analitică. S-au cercetat reacțiile vanadiului (V^{4+} și V^{+}) cu pirocatehina (H_2Bz) și 4-aminoantipirina (aAnt), în vederea elaborării unei noi metode fotocolorimetrice pentru determinarea unor cantități mici de vanadiu. S-a stabilit că formarea unor complecși de culoare galbenă are loc în condiții optime, la următoarele rapoarte molare: $V:H_2Bz:aAnt = 1:1:1$ și $1:2:2$, corespunzînd unor coeficienți de extincție de $5{,}3 \cdot 10^4$ și $9{,}2 \cdot 10^4$. A fost pusă la punct o metodă fotometrică, care permite determinarea V în prezența unor impurități metalice.

Prokofieva, G. N. și Snaiderman, S. I., Izv. Vissih. Ucebn. Zavedenii, Him. i Him. Tehnol., 17, nr. 12, dec. 1975, p. 1783—1786.

Noi reactivi pentru identificarea electroforetică și cromatografică a metalelor platinice, a aurului și a argintului. S-a stabilit că pentru identificarea electroforetică și cromatografică a unor metale nobile (Pd, Pt, Ir, Rh, Au, Ag), precum și pentru separarea acestora în mediu de HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH, se pot utiliza cu rezultate bune următorii reactivi: sulfoclorfenolazorodanura, arsenazo III și sulfonitrofenolul M. Reactivii arătați formează zone intens colorate, cu colorații stabile în timp. Metoda permite determinarea unor cantități de ordinul a 0,01—0,05 μg din elementele cercetate.

Akimova, T. G., Propiștova, R. F. și Savvin, S. B., J.Anal. Him., 29, nr. 12, dec. 1974, p. 2 365—2 371.

Metodă de absorbție atomică pentru determinarea unor cantități micromolare de 1,2-dioli. Oxidarea, cu acid periodic, a grupei funcționale hidroxil adiacente este cea mai uzuală reacție pentru determinarea acestei grupe funcționale. Iodatul format în reacție:

$$HOCH_2(CHOH)_n CH_2OH + (n+1)\,HJO_4 \rightarrow (n+1)\,HJO_3 + 2HCHO + nHCOOH + H_2O$$

este separat din mediul de reacție prin precipitare ca $AgJO_3$, care — după filtrare — este tratat cu o soluție de amoniac. Soluția rezultată este analizată în privința conținutului de argint, prin spectrofotometrie de absorbție atomică.

Precizia metodei este de ±0,9—5% pentru domeniul 0,3—4,0 μmol/ml 1,2-diol. Se pot determina și mai puțin de 1% 1,2-diol în prezență de 1,3-diol. Limita practică de detectare este de 0,2 μmol/ml 1,2-diol și, în unele cazuri, chiar mai mică.

Oles, Ph., J. și Siggia, S., Anal. Chem. (London), 46, nr. 14, dec. 1974, p. 2197—2200.

Utilizarea termometriei în metodele cinetice de analiză. Pentru determinarea vitezei reacțiilor catalitice s-a utilizat metoda termometrică (entalpiometrică), care elimină necesitatea folosirii reactivilor în decursul reacției. Viteza de reacție se determină într-o instalație de laborator simplă, care cuprinde: vasul de reacție, prevăzut cu un termistor, o punte Whitstone, un amplificator, un înregistrator. Metoda a fost aplicată pentru determinarea unor cantități de $(1—5)\cdot10^{-6}$% Co și $1\cdot10^{-6}$% Mn în sărurile metalelor alcaline.

Kreingold, S. U., Komarova, V. K., Martoha, V. I. și Iutal, E. M., J. Anal. Him., 29, nr. 12, dec. 1974, p. 2324—2328.

POLUARE. APE REZIDUALE

Oxidarea unor compuși organici în soluții apoase diluate la presiuni ridicate. S-a cercetat procesul de oxidare, cu oxigenul din aer, la temperaturi de 100—330°C și la presiuni de 48—130 atm, a soluțiilor apoase diluate de *o*-, *m*- și *p*-crezoli, benzen, aldehidă maleică și crotonică, acid acetic, butanol, octanol, precum și a apelor reziduale care conțineau compușii arătați. S-a stabilit că, în condițiile arătate, în prezența unor adaosuri de catalizatori metalici (0,01 mol/l CuO; Fe_2O_3; Cr_2O_6; NiO), se obțin randamente de reacție ridicate, compușii organici din soluție trecînd în polimeri insolubili în mediu apos. Metoda propusă se poate aplica pentru purificarea apelor reziduale din industria organică, în cazurile în care alte procedee sînt neeficace.

Czarny, Z., Tatarska, J., Lichnowski, W. și Sporysz, M., Przem. Chem., 52, nr. 12, dec. 1974, p. 754—757.

DIVERSE

Noțiuni fundamentale și posibilități de folosire a unui bioxid de siliciu obținut prin hidroliză, în flacără. 9. Bioxidul de silice de sinteză și încărcarea lui electrostatică. După ce sînt date indicații cu privire la unele noțiuni fundamentale, ca, de exemplu, procesele de încărcare electrostatică ca atare și în cazul unor materiale, sînt descrise aceste procese, precum și posibilitățile de a fi împiedicate: teoria încărcării electrostatice, mărimea încărcării electrostatice, măsurarea proceselor de încărcare electrostatică, precum și formele de descărcare. În continuare sînt prezentate probleme referitoare la energia de aprindere, încărcarea electrostatică a unor substanțe foarte dispersate — cum este bioxidul de siliciu —, pericolele și perturbările de funcționare cauzate de încărcări electrostatice, măsurile care trebuie luate în vederea împiedicării acestora etc. În final, sînt menționate substanțe foarte dispersate care pot fi utilizate drept auxiliari pentru împiedicarea încărcării electrostatice.

Fevch, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 101, nr. 1, ian. 1975, p. 17—20.

Determinarea concentrației-limită de explozie și a presiunii maxime de explozie, pe baza datelor experimentale. S-au efectuat cercetări experimentale în vederea determinării presiunii de explozie în funcție de concentrația gazelor și de temperatură pentru benzen și omologii acestuia. Pe baza rezultatelor obținute a fost dedusă o formulă matematică cu ajutorul căreia se pot calcula limitele inferioare și superioare de explozie, concentrațiile corespunzătoare presiunii maxime de explozie și valorile presiunii maxime de explozie.

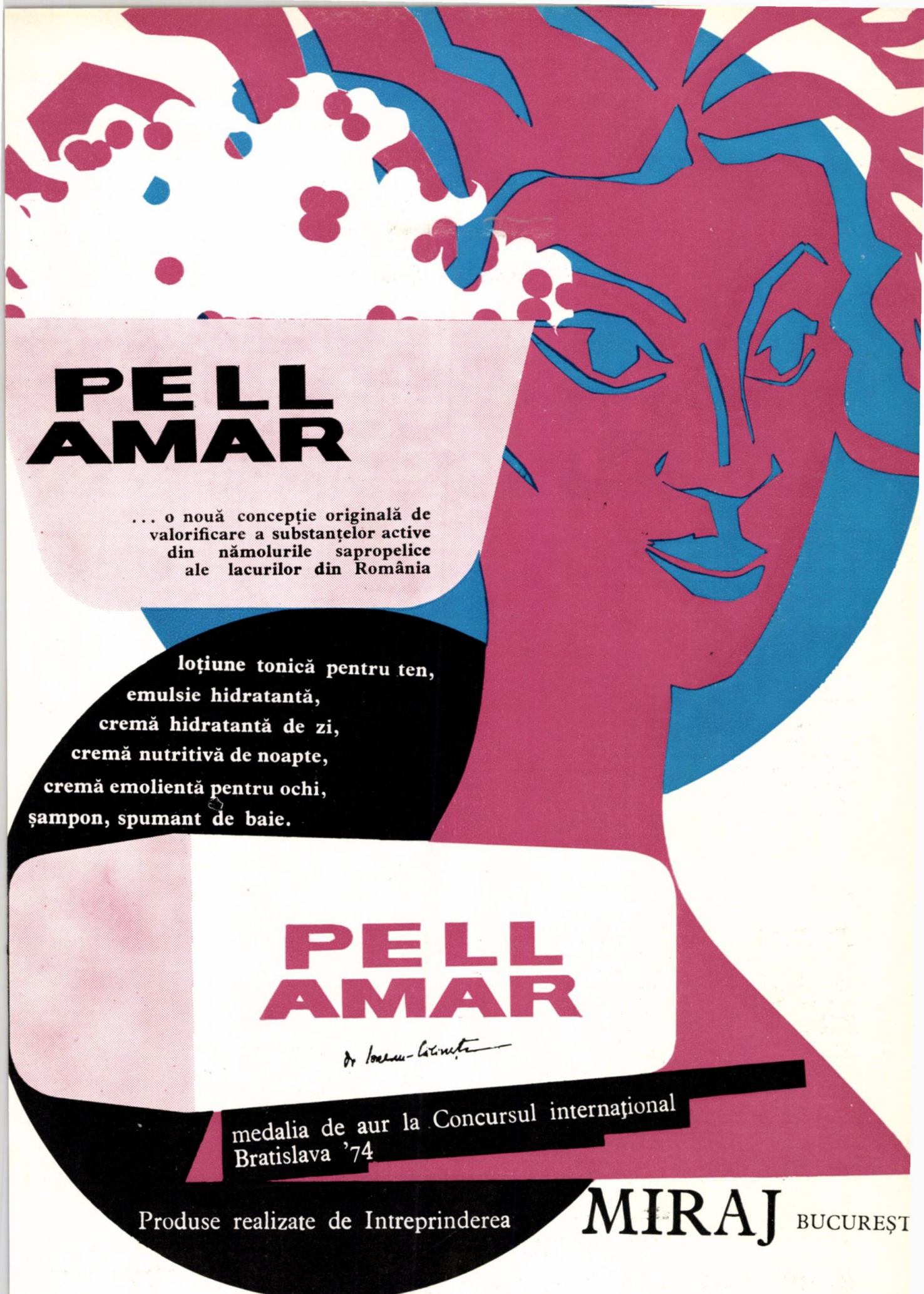
Klincemicz, M., Tomczak, W. și Hulanicki, S., Przem. Chem., 53, nr. 11, noiemb. 1974, p. 694—696.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
Calea Plevnei 139, CP 2010, București, Sectorul VII

Editor și Administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului I; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; în vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Idex 4 4304



NTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea 246, București

O CURĂ DE NĂMOL FĂRĂ NĂMOL...
CU PRODUSUL ORIGINAL ROMÂNESC

PELOX

SOLUȚIE INJECTABILĂ,
EXTRACT LICHID DIN NĂMOL DE TECHIRGHIOL

EFECTE:

- TROFICE
- VASODILATATOARE CUTANATE
- ANTISPASTICE DECONTRACTURANTE
- ANTIINFLAMATORII
- DECONGESTIONANTE
- SEDATIVE ANTIALGICE

Se administrează numai la recomandarea medicului

Producător

INTREPRINDEREA DE MEDICAMANTE
„BIOFARM" — BUCUREȘTI

Exportator:

CHIMIMPORTEXPORT
București — România
Bd. Republicii nr. 10

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea 246, București

ROMANIAN MEDICINES

PHARMACEUTICAL SUBSTANCES

Alkaloids from Belladonna, Analgesics, antipyretics, antirheumatics

Anaesthetics, Anti-atherogenic substances, Fermentation antibiotics, Semi-synthesis antibiotics,

Antidiabetic substances, Digitalic glycosides, Bacteriostatic sulphamides, Diuretic sulphamides,

Tranquillizers, Tuberculostatics, Vitamins,

PHARMACEUTICAL SPECIALITIES

Antibiotics, Sulphamides, Tuberculostatics, Fungicides,

Antitricomonal drugs, Antidiabetic drugs, Antehypophysal and thyroidal hormones,

Enzymes, Vitamins, Hypocholesterolemia-inducing drugs, Anorexic drugs,
Anti-allergic and calcium therapy, Tonics, trophics, reconstituents,
Anti-Parkinson drugs, Tranquillizers, Analgesics, antipyretics, antirheumatics,

Parasympathicolytics-spasmolytics, Local anaesthetics, Anti-tussive drugs, Cardiotonics, Anti-anaemic drugs,

Anticoagulants, Diuretics, Digestive enzymes Intestinal antiseptics, Choleretics,

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

Gerovital H_3 ®, Aslavital ®, ETO ®,

Folcisteina U®, Gastrofibran ®,

Pelox, Microtablets for antibiograms,

Boicil forte, Strevital.

INDUSTRIAL CENTRAL FOR DRUGS, DYESTUFFS, COSMETICS AND LACKERS

246, Ion Şulea Bvd, BUCHAREST–ROMANIA

ÎN COMPETIȚIA CU ARBORELE DE CAUCIUC
MIZAȚI CU CERTITUDINE PE

CAROM®

Cauciuc sintetic românesc de tip butadien-stirenic, deosebit de rezistent la abraziune, cu proprietăți fizice, chimice și mecanice excelente.

Romanian synthetic butadien-styrene type rubber, particularly resistant to abrasion, with excellent physical, chemical and mechanical properties.

Producător:

COMBINATUL PETROCHIMIC
BORZEȘTI — ROMÂNIA

Exportator:

CHIMIMPORTEXPORT

Bd. Republicii 10
București — ROMÂNIA

DE LA

A *rticole din lînă, mătase și fibre sintetice*

LA

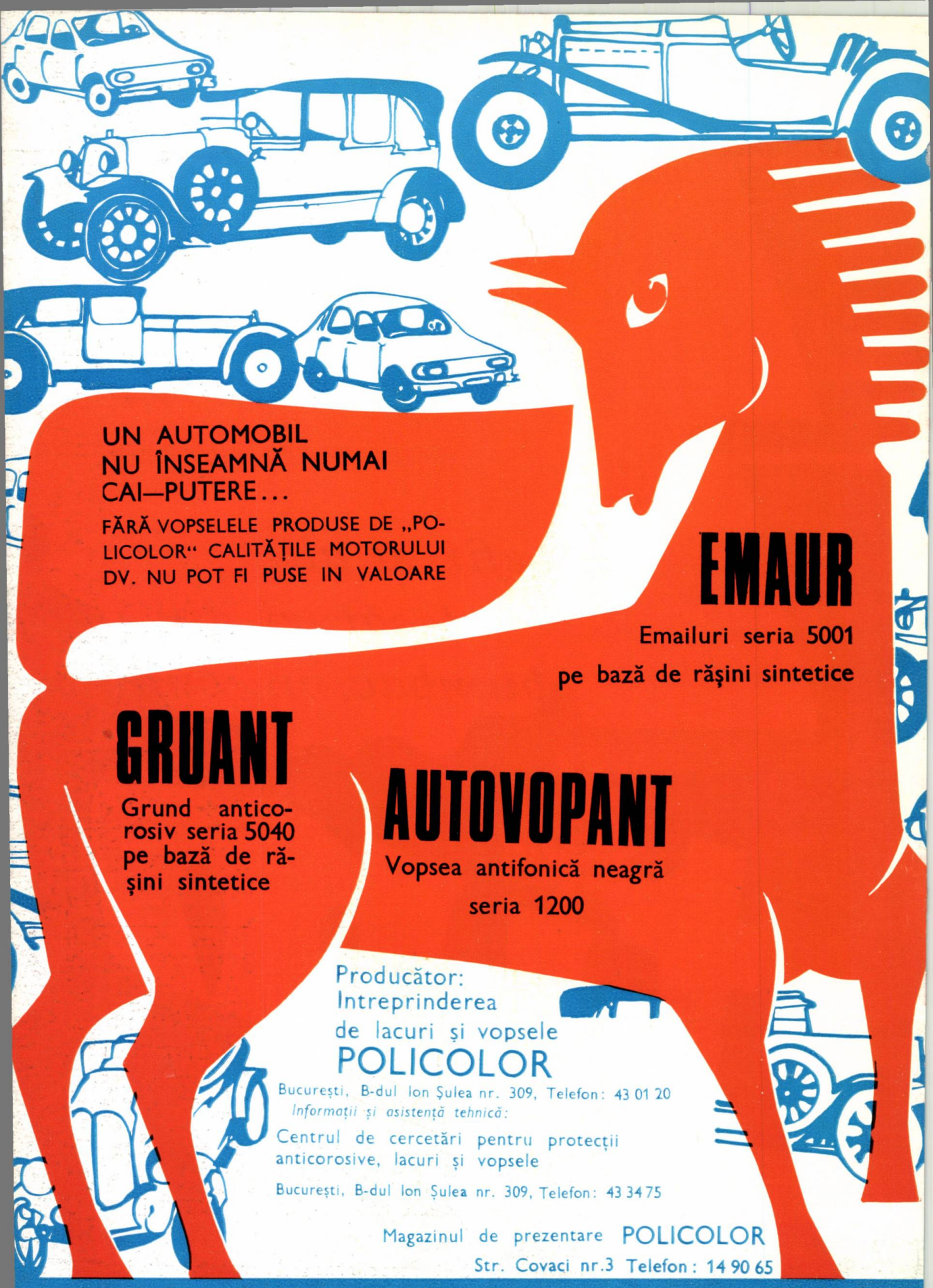
Z *efir și alte țesături din bumbac, in, cînepă*

Intreprinderea de detergenți Timișoara

Calea Buziașului nr. 3—5; Telefon: 13713; Telex: 013281

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACUR

Bd. Ion Sulea 246, Bucuresti



UN AUTOMOBIL
NU ÎNSEAMNĂ NUMAI
CAI—PUTERE...

FĂRĂ VOPSELELE PRODUSE DE „POLICOLOR" CALITĂȚILE MOTORULUI DV. NU POT FI PUSE IN VALOARE

EMAUR

Emailuri seria 5001
pe bază de rășini sintetice

GRUANT

Grund anticorosiv seria 5040 pe bază de rășini sintetice

AUTOVOPANT

Vopsea antifonică neagră
seria 1200

Producător:
Intreprinderea
de lacuri și vopsele
POLICOLOR

București, B-dul Ion Șulea nr. 309, Telefon: 43 01 20

Informații și asistență tehnică:

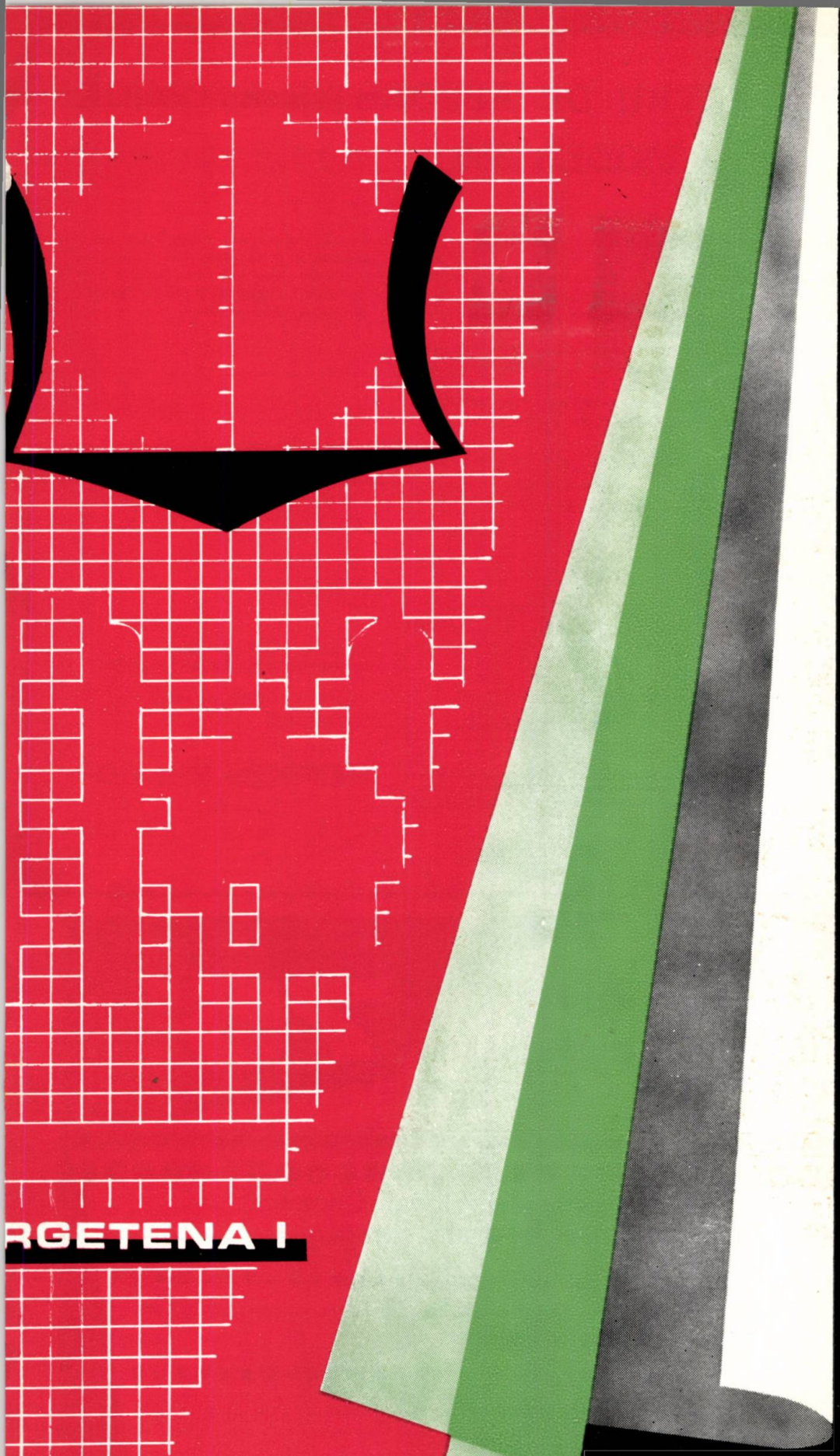
Centrul de cercetări pentru protecții anticorosive, lacuri și vopsele

București, B-dul Ion Șulea nr. 309, Telefon: 43 34 75

Magazinul de prezentare POLICOLOR
Str. Covaci nr.3 Telefon: 14 90 65

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI

Bd. Ion Sulea, 246, Bucuresti



RGETENA I

Combinatul Petrochimic Pitești

vă stă oricînd la dispoziție cu

INFORMAȚII

privind produsul său ARGETENA — marca înregistrată a polietilenei de înaltă presiune;

MOSTRE

de ARGETENA I, produs din care prin injecție și suflare se obțin:

- conteinere
- vase pentru substanțe corosive
- tuburi
- obiecte de uz casnic
- jucării
- flacoane

Cu ARGETENA I, se realizează de asemenea:

- caşerări
- acoperiri de cabluri
- ambalaje pentru industria alimentară, chimică şi farmaceutică

ARGETENA

se exportă pri

CHIMIMPORTEXPOR

Bd. Republicii 1

Telefon 16 06 3

Telex: 011184, 01118

Bucureşt

ROMANI

polietilenă românească

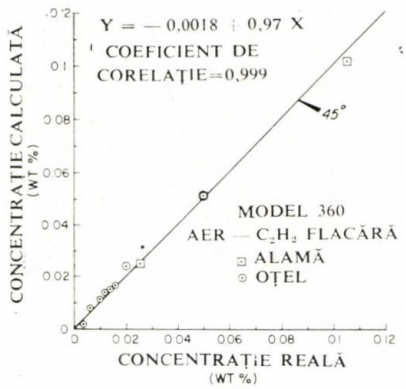
SPECTROFOTOMETRU DE ABSORBȚIE ATOMICĂ
MODEL 360

Modelul 360 cu fascicol dublu are multe din caracteristicile comune tuturor instrumentelor moderne de absorbție atomică.
Aceste caracteristici sînt: integrarea, cititorul de vîrf, expansiunea scării 50 x zero automat, aprindere cu flacără prin apăsare pe buton, corectare a curbelor în două trepte și un dispozitiv interior pentru emisia flăcării. Modelul 360 diferă de alte instrumente cu fascicol dublu avînd reglaj automat al amplificării și un sistem opțional de reglaj al gazului, caracteristici ce se întîlnesc de obicei numai la instrumentele cu prețuri ridicate; de asemenea este echipat cu un corector de fond cu arc de deuteriu, cu control automat al intensității.

ANALIZA MOSTRELOR

Au fost analizate materialele standard de referință obținute de la Biroul național de standarde și de la biroul de mostre analizate din Anglia. Mostrele standard de alamă au fost pregătite prin dizolvarea a 2g. de eșantion în 10 ml de 1+1 acid clorhidric și 5 ml de 1+1 acid azotic și diluat pînă la obținerea a 100 ml.
1 g. din fiecare eșantion de oțel a fost dizolvat în 20 ml de 1+1 acid clorhidric și diluat pînă la 100 ml după adăugarea cîtorva picături de acid azotic.

Standardele au fost pregătite să conțină fie 2 g pe 100 ml de cupru pur sau 1 g pe 100 ml de fier pur. Cuprul și fierul s-au adăugat cu scopul de a compensa efectele posibile ale matricelor de masă.
Graficul compară rezultatele obținute în acest studiu cu valorile certificate ale plumbului. Corelația între cele două este excelentă fiind subliniată de coeficientul de corelație de 0,999.



Comparația rezultatelor obținute prin absorbție atomică cu datele certificate, pentru determinarea conținutului de plumb la alamă și oțeluri.

Ecuația din colțul din stînga sus indică segmentul și tangenta trigonometrică a dreptei celor mai mici pătrate prin punctele de referință și indică o eroare de aprox. 3% în date.

PERKIN-ELMER Ges.m.b.H.,
ROTENHOFGASSE 17, A.1100 WIEN.

TELEPHONE: (0222) 64 36 45,
TELEX: 1-2078

PERKIN-ELMER

INCHEBA 75'
BRATISLAVA·CZECHOSLOVAKIA
21 — 27 June 1975

ROMANIA is prezent at the International Chemical Fair INCHEBA'75 by its foreign trade companies:

☐ CHIMIMPORTEXPORT — exporter of basic chemical products, medicines, pharmaceuticals, reagents, synthetic resins, dyestuffs, paints, varnishes, inks, cosmetics, detergents, soaps.

☐ DANUBIANA—exporter of chemical fertilizers tyres, technical rubber articles, articles processed from plastics, chemical fibres and yarns.

☐ PETROLEXPORT — exporter of petroleum products

We should be very honoured to welcome you at the Pavilion I where we could have detailed talks about trade relations between your representatives and the specialized foreign trade companies of the Chemical Industry of Romania.

Largi domenii de aplicaţie. Materii prime şi auxiliare organice.

Henkel

Henkel & Cie GmbH · Sparte Organische Produkte · Dehydag-Produkte · D-4000 Düsseldorf 1 · Postfach 1100

Alcooli graşi

monoalcooli:
alcooli graşi puri şi chimici puri C_8-C_{22},
pe bază de uleiuri şi grăsimi naturale, primari neramificaţi nesaturaţi şi pari;
indicele de iod între 45 şi 170
dialcooli:
decandiol - 1.10, 12- hidroxistearilalcool.

Produşi ai alcoolilor graşi

cloruri alchidice;
alcooli graşi etoxilaţi/propionoxilaţi;
sulfaţi ai alcoolilor graşi şi sulfaţi eterici ai alcoolilor graşi;
(săruri de NH_4, Na, Li, Mg, trietanolamină);
esteri ai alcoolilor graşi;
alcooli Guerbet.

Produşi ai acizilor graşi

amine etoxilate;
amide ale acizilor graşi;
alcanolamide şi etoxialcanolamide ale acizilor graşi;
nitrili ai acizilor graşi;
esteri ai acizilor graşi, gliceride parţiale, trigliceride, esteri epoxidici ai acizilor graşi, trigliceride epoxi;
uleiuri de ricin, hidratate.

Produse speciale

compuşi de amoniu cuaternari şi amfoteri;
alginaţi, metilceluloze şi carboximetilceluloze.

Plastifianţi

adipaţi, monomeri şi polimeri;
esteri ai acizilor graşi;
esteri ai acizilor graşi şi trigliceride epoxidice;
ftalaţi;
sebacaţi, monomeri şi polimeri.

Dizolvanţi

hidronaftaline;
ciclohexanoli;
metilciclohexanoli.

Industria cosmetică

Substanţe de bază, emulgatori, factori de consistenţă şi componente uleioase pentru creme, loţiuni, geluri, substanţe de bază pentru preparate decorative, spumigene, unguenţi, materii pentru luciu perlat, materii de îngroşare şi stabilizatori de spumante pentru şampoane, spumante pentru băi şi duşuri. Produse de bază pentru loţiuni de păr. Preparate spumante pentru paste de dinţi. Substanţe de gonflare pentru soluţii apoase, emulsii si paste de dinţi.

Industria farmaceutică

Baze, emulgatori, factori de consistenţă şi componenţi uleïci pentru creme, loţiuni, geluri, mase supozitoare, materii de expandare, unsori pentru forme de turnare şi compuşi de întîrziere pentru tablete. Spumanţi pentru preparate de băi terapeutice, preparate de spălat părul şi întreţinere a dinţilor.

Industria chimică

Materii prime pentru producerea de detergenţi, umectanţi şi substanţe de dispersie, emulgatori, aditivi lubrifianţi, sinteze chimice. Intermediari şi materii prime pentru detergenţi şi curăţitori, auxiliari pentru textile, tratarea suprafeţelor metalice, pesticide, auxiliari pentru construcţii, şabloane cu întrebuinţare îndelungată, dizolvanţi pentru procese tehnice.

Industria materialelor plastice

Plastifianţi epoxi şi plastifianţi speciali pentru PVC şi alte materiale plastice. Mijloace de lubrifiere individuală şi combinată pentru materiale termoplastice şi duroplastice. Emulgatori pentru polimerizare, substanţe antibloc şi de lunecare pentru fabricarea de polietilenă.
Reducători şi stabilizatori de viscozitate, materii antistatice pentru ABS, materii de protejare împotriva aburirii.

Industria de lacuri şi vopsele

Antisedimentante, substanţe de îngroşare şi de tixotropie, substanţe de prevenire a scurgerii, umectanţi şi substanţe de dispersie, antispumanţi şi conservanţi, produse de aerare pentru sisteme olefine, substanţe de prevenire a dispersiei culorilor, antipeliculogene, substanţe de contopire, separare şi uscare, plastifianţi speciali şi epoxi, emulgatori pentru polimerizare, adezivi pentru lacuri poliuretanice.

Henkel

KPI. KL. R

Henkel & Cie GmbH · Sparte Organische Produkte · Dehydag-Produkte · D-4000 Düsseldorf 1 · Postfach 1100

un „mu-u-u!" hotărît mastitelor la vaci !

CLOXACILINA

Antibiotic din grupa penicilinelor semisintetice, cu activitate ridicată față de germenii Gram-pozitivi care produc frecvent mastitele la vacă,

suspensie

*

MIBAZON

Activitate antibacteriană ridicată față de unii germeni Gram-pozitivi și Gram-negativi, răspunzători de producerea mastitelor la animale și, îndeosebi, la vacă.

OXITETRACICLINA

Antibiotic cu spectru larg de activitate, cu acțiune bacteriostatică față de bacterii Gram-pozitive și Gram-negative, care produc infecțiile glandei mamare la animale.

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea, 246, București

POLICOLOR

O feră:

L acuri și emailuri carbamidice pentru mobilă

I mportante sortimente de emailuri cu uscare la cuptor

C erneluri poligrafice pentru toate sistemele de imprimare

O gamă largă de cerneluri pentru diferite suporturi de imprimare

L acuri poliesterice nesaturate pentru finisarea mobilei

O paletă bogată de vopsele

R ășini poliesterice și epoxidice pentru industrie

675 NOV 7 2

POLICOLOR

Întreprindere de lacuri și vopsele
București
Bd. Ion Șulea 309,
sector 4

INFORMAȚII
ȘI ASISTENȚĂ
TEHNICĂ:

Centrul de cercetări pentru protecții anticorosive, lacuri și vopsele
București,
Bd. Ion Șulea 309
Telefon:
43.34.75; 43.01.20

MAGAZINUL DE PREZENTARE:
București, str. Covaci 4,
telefon 14.90.65

CENTRALA DE MEDICAMEI
COSMETICE, COLORANȚ
ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea 246 Bucure

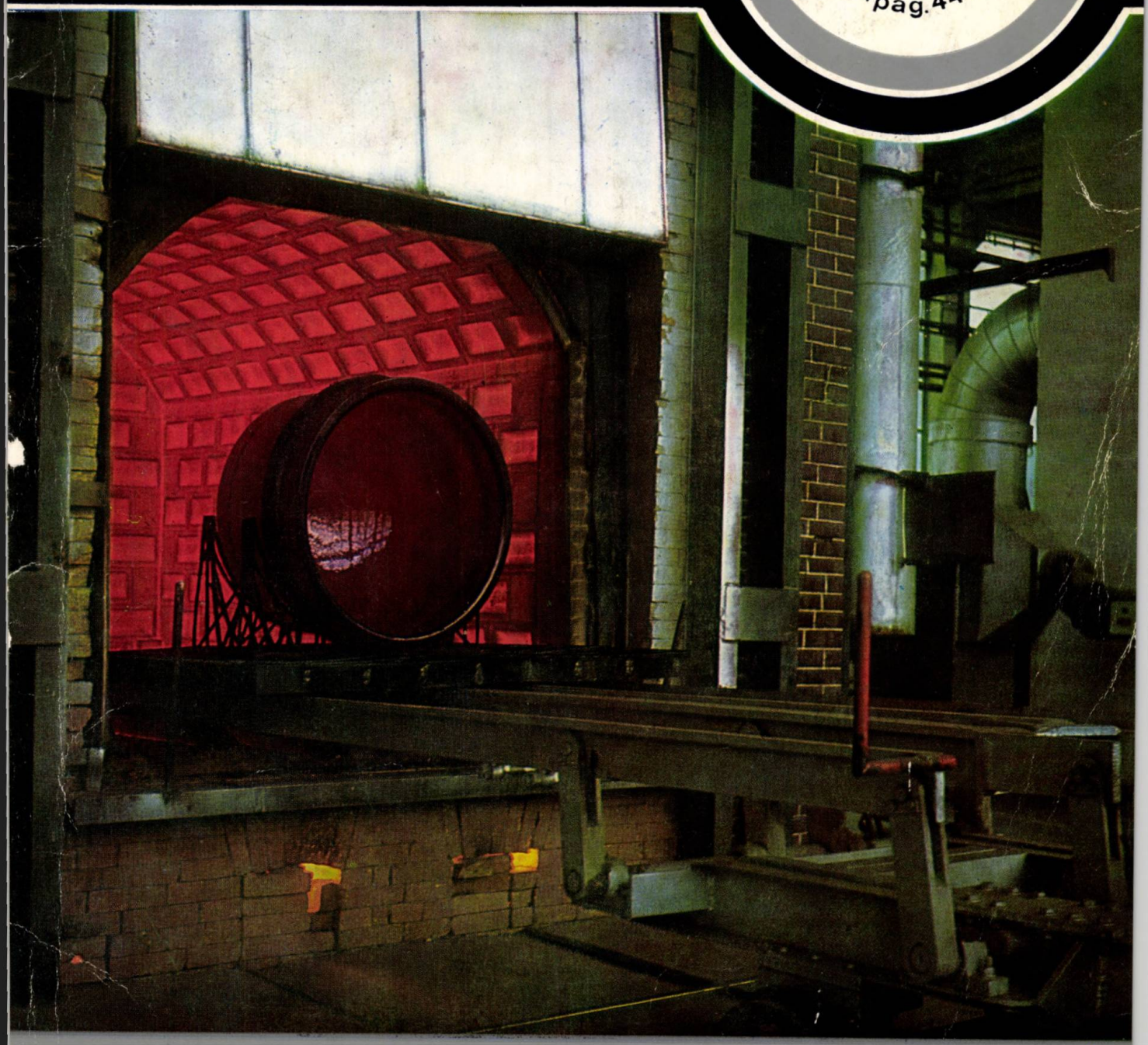
1446

revista de chimie

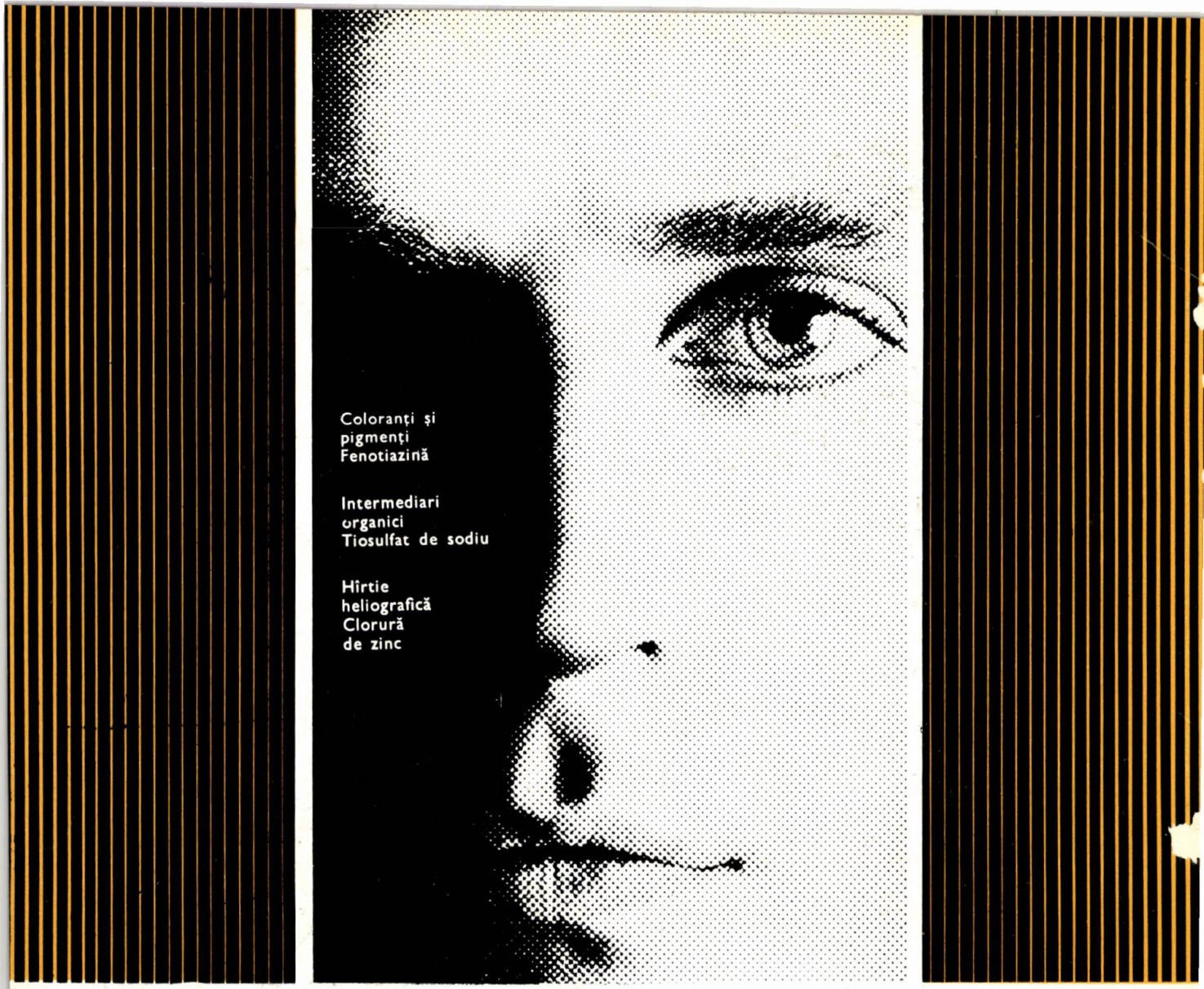
* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

R

iunie 1975
6
vol. 26 * pag. 449-540



* INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETARI CHIMICE * BUCURESTI-ROMANIA *



Întreprinderea de coloranți „Colorom”-Cod

produce

în sprijinul industriei te
și de pielărie, industrie
lacuri, cerneluri și mase
tice, industriei cauciuc
precum și pentru uz ve
nar, uz casnic, industrii
coloranți și medicamente,
etc.

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE,
COSMETICE, COLORANȚI
LACURI
București, Bd. Ion Șulea, 24

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

- chimie
- inginerie chimică
- utilaj chimic

iunie 1975
6
vol. 26 * pag. 449-540

*** **Conferirea titlului de doctor honoris causa al Universității din Yucatan – Mexic președintelui Nicolae Ceaușescu și tovarășei Elena Ceaușescu** 449

F. URSEANU și L. FLORU
Coloranți cationici cu structură antrachinonică 453

D. I. DIMITROV, A. Z. BADEV și V. S. ANGELOV
Cercetări cu privire la oxidarea stirenului în fază lichidă cu aer și cu promotor de ester boric 458

FL. DANEȘ și S. DANEȘ
Echilibrele complecșilor ammino-oxi – acvocobaltici în soluție apoasă 462

E. GRÜNWALD
Compararea proprietăților diferitelor tipuri de electroliți pentru zincarea lucioasă 471

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU și ALEX. SZEP
Modelarea procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf. III. Influența excesului de sulf 475

M. R. CATANĂ
Echilibrarea bilanțurilor de materiale în instalații chimice prin repartizarea automată a erorilor 480

M. ABRUDEAN, D. AXENTE și A. BÂLDEA
Reactor pentru cracarea continuă a oxidului de azot în arc electric 485

V. RADCENCO
Studiul ireversibilității proceselor de lucru ale detentoarelor cu piston. I. 489

R. DOBRE
Metode de investigare a proprietăților anticorosive ale inhibitorilor volatili de coroziune 495

M. BĂLAN, E. DACIN și M. MANEA
Epurarea apelor reziduale impurificate cu metanol 502

I. PARALESCU și A. TAȘCĂ-DĂNESCU
Determinarea unor elemente din medii biologice cu ajutorul spectrofotometriei de absorbție atomică 507

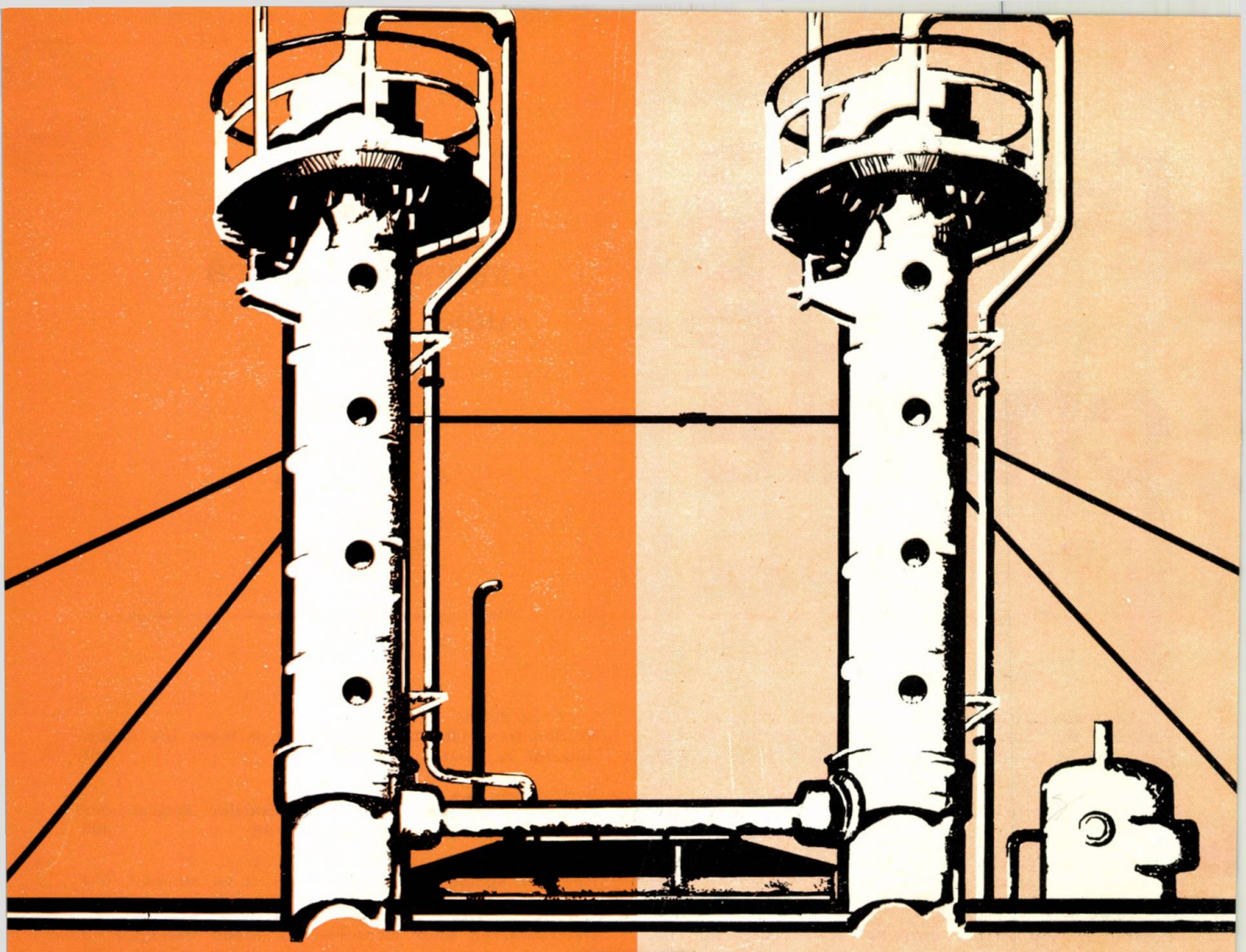
GR. POPA, GE. BIRSEN și C. LUCA
Senzor electrochimic pentru dozarea ionului dodecilsulfat 512

V. TRUȘCĂ și GE. KALMUȚCHI
Contribuții la evaluarea țițeiurilor românești 514

E. HOPÎRTEAN, A. I. MAȘA și C. LITEANU
Electrodul de sticlă indicator pentru ioni de potasiu 518

FL. IONESCU, GE. PENTEK, V. PĂUN, GH. STOIAN și I. MORTU
Determinarea ionului sulfat din aer. Contribuții la soluționarea interferențelor și la îmbunătățirea metodei de analiză cu clorură de bariu 523

Noutăți pe meridiane 527
Din țările socialiste 534
Brevete 535
Documentare 536
Recenzii 470, 488, 494



Sinteza Sinteza

Intreprinderea chimică SINTEZA-Oradea, Șoseaua Borșului km. 7

produce și livrează:

PRODUSE DE SINTEZĂ ORGANICĂ — DESTINATE INDUSTRIEI DE MEDICAMENTE:

— ACID SALICILIC
— ACID ACETILSALICILIC
— BENZOAT DE SODIU
— ACID BENZOIC

HALOGENURI DE ALCHIL:

— CLORURĂ DE ETIL
— CLORURĂ DE METIL
— BROMURĂ DE ETIL
— BROMURĂ DE METIL

ANTIDĂUNĂTORI PENTRU AGRICULTURĂ:

— INSECTICIDE ORGANOFOSFORICE
— IERBICIDE

LACURI ȘI VOPSELE PE BAZĂ DE ULEI ȘI RĂȘINI SINTETICE CU LARGĂ UTILIZARE ÎN INDUSTRIE ȘI CA BUNURI DE LARG CONSUM

PIGMENȚI ANORGANICI DE PRECIPITARE PE BAZĂ DE CROM, PLUMB, ZINC, ȘI OXIZI:

— GALBEN DE CROM
— VERDE DE CROM
— CROMAT DE ZINC
— TETRAOXICROMAT DE ZINC
— ALBASTRU DE FIER
— OXID NEGRU DE FIER
— OXID ROȘU DE FIER
— OXID VERDE DE CROM

AUXILIARI PENTRU INDUSTRIA DE MASE PLASTICE:

— CARBONAT DE CALCIU TRATAT
— CAOLINĂ TRATATĂ
— SULFAT TRIBAZIC DE PLUMB TRATAT
— FTALAT BIBAZIC DE PLUMB TRATAT
— STEARAT BIBAZIC DE PLUMB

AMBALAJE LITOGRAFIATE DIN TABLĂ COSITORITĂ DE DIFERITE DIMENSIUNI

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
Bd. Ion Șulea, 246, București

CONTENTS

* * *

The Title of Doctor Honoris Causa of the Yucatan Univertity—Mexico, confered on President Nicolae Ceaușescu and Comrade Elena Ceaușescu 449

F. URSEANU, L. FLORU

Cationic Dyes with Anthraquinonic Structure 453

D. I. DIMITROV, A. Z. BADEV, V. S. ANGELOV

Research concerning the Styrene Oxidation in Liquid Phase with Air and Boric Ester Promoter 458

F. DANEȘ, S. DANEȘ

The Equilibria of Amino-oxi Cobaltic Complexes in Aqueous Solution 462

E. GRÜNWALD

Comparing the Properties of Different Types of Electrolytes for Glossy Zinc Coating 471

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, A. SZEP

Modelling the Obtention Process of Sodium Thiosulphate from Sulphite and Sulphur. III. The Influence of Excess Sulphur 475

M. R. CATANĂ

The Adjustment of Material Balances in Chemical Plants through Automatic Error Repartition 480

M. ABRUDEAN, D. AXENTE, A. BÂLDEA

A Reactor for Continuous Cracking of the Nitric Oxide in an Electric Discharge 485

V. RADCENCO

A Study on the Irreversibility of the Working Processes of Piston Detentors 489

R. DOBRE

Investigation Methods of the Anticorrosive Properties of Voltatile Corrosion Inhibitors 495

M. BALAN, E. DACIN

The Purification of Residual Waters Impurified with Methanol 502

I. PARALESCU, A. TAȘCĂ-DANESCU

Determining Some Elements in Biological Media by Means of Atomic Absorption Spectrophotometry 507

GR. POPA, G. BIRSEN, C. LUCA

An Electrochemical Sensor for the Determination of the Dodecilsulphate Ion 512

V. TRUSCĂ, G. KALMUTCHI

Contribution to the Estimation of Romanian Crude Oils 514

E. HOPIRTEAN, A. I. MAȘA, C. LITEANU

The Selective Glass Electrode. Indicator for Potassium-ions 518

FL. IONESCU, G. PENTEK, V. PĂUN, GH. STOIAN, I. MORTU

Determination of Sulphate Ion in Air. Contribution to the Solution of Interferences and to the Improvement of the Analysis Method Based on Barium Chloride 523

Those interested in getting in tuch with the authors are invited to address to: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 2010

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Признание титула доктор гонорис кауза Юкатанского Университета в Мехико председателю Николаю Чаушеску и товарищу Елене Чаушеску 449

Ф. УРСЯНУ, Л. ФЛОРУ

Катионные красители с антрахинонной структурой 453

Д. И. ДИМИТРОВ, А. З. БАДЕВ, В. С. АНГЕЛОВ

Исследование жидкофазного окисления стироля воздухом в присутствии промотора — борного эфира. 458

Ф. ДАНЕШ, С. ДАНЕШ

Ровновесие амино-окси-кобальтовых комплексов в водном растворе 462

Е. ГРУНВАЛД

Сопоставление свойств различного типа электролитов для блестящего оцинкования. 471

И. БАЛАСАНИЯН, И. ГРИГОРИУ, А. СЗЕП

Моделирование процесса получения тиосульфата натрия из сульфита и серы. III. Влияние избытка серы. 475

М. Р. КАТАНА

Уравновешивание материальных балансов химических установок путем автоматического распределения погрешностей 480

М. АБРУДЯН, Д. АКСЕНТЕ, А. БЫЛДЯ

Электродуговой реактор для непрерывного крэкинга окиси азота 485

В. РАДЧЕНКО

Исследование необратимости рабочих процессов поршневых детенторов. I 489

Р. ДОБРЕ

Методы исследования антикоррозионных свойств летучих ингибиторов коррозии. 495

М. БЭЛАН, Е. ДАЧИН

Очистка сточных вод загрязненных метанолом 502

И. ПАРАЛЕСКУ, А. ТАШКЭ-ДЭНЕСКУ

Определение некоторых элементов в биологических средах при помощи атомно-абсорбционной спектрофотометрии 507

ГР. ПОПА, Г. БИРСЕН, К. ЛУКА

Электрохимический датчик для определения додециль-сульфатного иона 512

В. ТРУШКЭ, ДЖ. КАЛМУЦКИЙ

К оценке румынских нефтей 514

Е. ХОПЫРТЯН, А. И. МАСА, К. ЛИТЯНУ

Стеклянной электрод — индикатор для ионов калия 518

ФЛ. ИОНЕСКУ, ДЖ. ПЕНТЕК, В. ПЭУН, Г. СТОЯН и И. МОРТУ

Определение сульфат-иона в воздухе. Разрешение интерференций при усовершенствовании метода дозирования хлоридом бария 523

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, București, C. P. 2010

INHALT

* * *

Verleihung der Titels Doktor Honoris Causa der Universität Yucatan – Mexiko an Präsident Nicolae Ceaușescu und an Genossin Elena Ceaușescu 449

F. URSEANU, L. FLORU

Kationische Farbstoffe mit Anthrakinonstruktur 453

D. I. DIMITROV, A. Z. BADEV, V. S. ANGELOV

Untersuchungen in bezug auf die Styrenoxydation in flüssiger Phase mit Luft und Borester-Aktivator 458

F. DANEȘ, S. DANEȘ

Gleichgewicht der Ammino-Oxy-Aquokobalt-Komplexverbindungen 462

E. GRÜNWALD

Eigenschaftsvergleich verschiedener Elektrolyttypen für Glanzverzinken 471

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, AL. SZEP

Modellierung des Herstellungsprozesses des Natriumthiosulphats aus Sulphit und Schwefel. III. Einfluss des Schwefelüberschusses 475

M. R. CATANĂ

Ausgleich der Materialbilanzen in chemischen Anlagen durch automatische Fehlverteilung 480

M. ABRUDEAN, D. AXENTE, A. BÂLDEA

Reaktor für kontinuierliche Krakung des Stickstoffoxyds im Lichtbogen 485

V. RADCENCO

Studium der Irreversibilität der Arbeitsprozesse der Kolbenentspanner. I 489

R. DOBRE

Untersuchungsverfahren der antikorrosiven Eigenschaften der korrosionsflüchtigen hemmenden Mittel 495

M. BĂLAN, E. DACIN

Reinigung der mit Methanol verschmutzten Abwässer 502

I. PARALESCU, A. TAȘCĂ-DĂNESCU

Bestimmung einiger Elemente in biologischen Medien durch atomare Absorbtionsspektrophotometrie 507

GR. POPA, G. BIRSEN, C. LUCA

Elektrochemischer Sensor für den Nachweis des Dodezilsulphations 512

V. TRUȘCĂ, G. KALMUȚCHI

Beiträge zur Bestimmung der rumänischen Erdölen 514

E. HOPÎRTEAN, A. I. MAȘA, C. LITEANU

Glaselektrode, Indikator für Kalliumionen 518

FL. IONESCU, G. BENTEK, V. PĂUN, GH. STOIAN, I. MORTU

Nachweis des Natriumions in der Atmosphäre. Beiträge zur Lösung der Interferenz bei der Verbesserung des Analysemethode mit Bariumchlorid 523

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, București, C.P. 2010

SOMMAIRE

* * *

Le titre de Doctor Honoris Causa de l'Université de Yucatan – Mexique, conféré au président Nicolae Ceaușescu et a la camarade Elena Ceaușescu 449

F. URSEANU, L. FLORU

Colorants cationiques à structure anthraquinonique 453

D. I. DIMITROV, A. Z. BADEV, V. S. ANGELOV

Recherches sur l'oxydation du sytrène en phase liquide à air et promoteur d'ester borique 458

F. DANEȘ, S. DANEȘ

Les équilibres des complexes amino-oxycobaltiques en solution aqueuse 462

E. GRÜNWALD

Comparaison entre les propriétés des différents types d'électrolytes pour le zincage luisant 471

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, AL. SZEP

Le modelage du processus d'obtention du thiosulphate de sodium à partir du sulphite et du soufre 475

M. R. CATANA

L'équilibrage des bilans de matériaux dans les installations chimiques par la répartition automatique des erreurs 480

M. ABRUDEAN, D. AXENTE, A. BÂLDEA

Réacteur pour le cracking continu de l'oxyde d'azote en arc électrique 485

V. RADCENCO

Etude sur l'irréversibilité des processus de travail des détenteurs á piston. I 489

R. DOBRE

Méthodes d'investigation des propriétés anticorrosives des inhibiteurs volatiles de corrosion 495

M. BĂLAN, E. DACIN

L'épuration des eaux résiduelles impurifiées au méthanol 502

I. PARALESCU, A. TAȘCĂ-DĂNESCU

Détermination de certains éléments des milieux biologiques á l'aide de la spectrophotométrie d'absorption atomique 507

GR. POPA, G. BIRSEN, C. LUCA

Senseur électrochimique pour le dosage de l'ion dodécilsulphate 512

V. TRUȘCĂ, G. KALMUȚCHI

Contributions á l'évaluation des bruts roumains 514

E. HOPÎRTEAN, A. I. MAȘA, C. LITEANU

L'électrode de verre – indicateur pour les ions du potassium 518

FL. IONESCU, G. BENTEK, V. PĂUN, GH. STOIAN, I. MORTU

Détermination de l'ion sulphate de l'air. Contributions á la solution des interférences et à l'amélioration de la méthode d'analyse au chlorure de barium 523

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei 139, București, C.P. 2010

CONFERIREA TITLULUI DE DOCTOR HONORIS CAUSA AL UNIVERSITĂȚII DIN YUCATAN – MEXIC PREȘEDINTELUI NICOLAE CEAUȘESCU ȘI TOVARĂȘEI ELENA CEAUȘESCU

Cu prilejul vizitei în Mexic, în ziua de 11 iunie a.c., la hotelul „Camino Real" – reședința înalților oaspeți români – a avut loc ceremonia conferirii titlului de doctor honoris causa al Universității din Yucatan tovarășului Nicolae Ceaușescu și tovarășei Elena Ceaușescu.

Pentru conferirea acestor titluri a venit special la Ciudad de Mexico o delegație a Universității din Yucatan, în frunte cu rectorul acestei prestigioase instituții mexicane de învățămînt superior, profesor dr. Alberto Rosado Cantun. Din delegație au făcut parte și decanii facultăților de economie și chimie din cadrul universității.

La ceremonie au luat parte persoanele oficiale române care l-au însoțit pe șeful statului nostru.

Adresîndu-se președintelui Nicolae Ceaușescu și tovarășei Elena Ceaușescu, rectorul Universității din Yucatan a spus: „Îmi revine deosebita onoare și satisfacție de a înmîna diplomele prin care se conferă titlul de doctor honoris causa dumneavoastră – domnule președinte Nicolae Ceaușescu – și dumneavoastră – doamnă acad. dr. inginer Elena Ceaușescu – titluri pe care consiliul universității noastre, la cererea mea, le-a aprobat în unanimitate.

Personalitatea președintelui Nicolae Ceaușescu are o prestigioasă dimensiune internațională. La aceasta se adaugă numeroase lucrări, studii, rapoarte și cuvîntări, publicate în diferite limbi străine și în multe țări. Între titlurile de lucrări traduse în limba noastră – și care denotă atașamentul dumneavoastră față de cauza păcii și înțelegerii între popoare – se numără și valoroasa carte „Pentru o politică de pace și colaborare internațională".

La rîndul ei – a spus în continuare rectorul – distinsa doamnă Elena Ceaușescu, inginer chimist, absolventă a Institutului politehnic din București, desfășoară o bogată activitate științifică și de cercetare în domeniul ei de specialitate, îndeplinind, totodată, înalte responsabilități în calitatea sa de director general al ICECHIM și în cadrul Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

Odată cu înmînarea diplomelor, rectorul Universității din Yucatan a făcut președintelui Nicolae Ceaușescu și tovarășei Elena Ceaușescu un dar simbolic: un volum cuprinzînd legendele Maya.

A luat apoi cuvîntul președintele Nicolae Ceaușescu.

CUVÎNTUL PREȘEDINTELUI NICOLAE CEAUȘESCU

Domnule rector,

Domnilor,

Aș dori să exprim mulțumirile mele, ale soției, pentru cinstea pe care ne-o faceți conferindu-ne titlul de doctor honoris causa al Universității din Yucatan.

Vă rugăm să exprimați sentimentele noastre întregului consiliu al universității, tuturor cadrelor și studenților universității dumneavoastră. Vedem în hotărîrea dumneavoastră o apreciere, în primul rînd, a științei românești, a luptei poporului român pentru eliberarea națională și socială, a politicii sale de făurire a societății socialiste, a activității desfășurate pentru colaborare internațională, pentru pace.

Nu fac altceva decît să servesc interesele poporului meu, cauza păcii și colaborării internaționale. Numai așa se explică succesele poporului și politicii României și pe plan național și pe plan internațional. Faptul că ați luat această hotărîre cu prilejul vizitei pe care o efectuăm în Mexic constituie o manifestare și o prețuire a colaborării și prieteniei dintre popoarele noastre. De asemenea, interpretez aceasta ca o expresie a necesității dezvoltării colaborării tot mai strînse

între oamenii de știință, din învățămînt și de cultură din România și Mexic. Tot ceea ce se realizează în România, în Mexic, ca de altfel în întreaga lume, încorporează cele mai înalte cunoștințe din toate domeniile de activitate.

Realizarea unei societăți mai drepte și mai bune în care omul să se simtă cu adevărat liber, să beneficieze din plin de cuceririle civilizației, nu se poate întemeia decît pe cele mai noi cunoștințe. Iată de ce noi acordăm o mare atenție științei, învățămîntului, culturii, ca factori primordiali pentru progresul general al societății noastre, al întregii societăți omenești.

Dorim să dezvoltăm larg colaborarea între universitățile românești și cele mexicane și, în acest cadru, și cu Universitatea din Yucatan. Sper să putem saluta o delegație a universității dumneavoastră, în frunte cu dumneavoastră, domnule rector, în România, este bine să se stabilească o colaborare largă între universitatea dumneavoastră și o universitate din țara mea, astfel ca în cadrul relațiilor de colaborare și prietenie dintre popoarele noastre, universitățile, oamenii din învățămînt, știință și cultură să joace un rol tot mai important.

Cu aceste gînduri, doresc să exprim încă o dată mulțumirile noastre călduroase, pe care vă rog să le transmiteți tuturor cadrelor didactice, studenților, și vă adresez tuturor salutul nostru și cele mai bune urări de succes în dezvoltarea învățămîntului, de a putea servi în cele mai bune condiții patria dumneavoastră, Mexicul!

Societatea de chimie din Mexic a conferit titlul de membru de onoare tovarășei Elena Ceaușescu

La 11 iunie 1975, în timpul vizitei în Mexic, tovarășa Elena Ceaușescu, însoțită de doamna Maria Esther Zuno de Echeverria, a avut o întîlnire cu membrii Societății de chimie din Mexic — oameni de știință, cadre universitare, cercetători și ingineri.

În auditoriul Centrului interamerican de studii privind asigurările sociale, unde a avut loc întîlnirea — s-au adunat reprezentanții a peste 100 de instituții și organisme din sectorul chimiei, atît din Ciudad de Mexico, cît și din alte orașe ale țării.

La sosire, tovarășa Elena Ceaușescu a fost întîmpinată de Jorge Luis Oria y Horcasita, președintele Societății de chimie din Mexic, care i-a adresat un călduros bun venit, prezentîndu-i apoi celelalte persoane oficiale venite în întîmpinare.

La intrarea în clădirea unde s-a desfășurat întîlnirea, o mulțime de cetățeni au făcut o caldă manifestare de simpatie tovarășei Elena Ceaușescu, iar două femei i-au oferit un buchet de flori din partea asociației „Prietenii României". Aceeași primire entuziastă s-a repetat în sala întîlnirii, unde asistența numeroasă a aplaudat în picioare.

Tovarășa Elena Ceaușescu a fost invitată în prezidiul întîlnirii, din care au mai făcut parte doamna Maria Esther Zuno de Echeverria, Jorge Luis Oria y Horcasita, președintele Societății de chimie, Luisa Castillo de Sanchez, vicepreședintele Societății de chimie, Jose F. Herran, decanul Facultății de chimie a Universității de stat autonome din Ciudad de Mexico, Raul Cetina, directorul Institutului de chimie al Universității din capitală, Joaquin Ibarrola, președintele Asociației farmaceutice mexicane, Gilberto Hernandez, director în Consiliul Național al Învățămîntului, conducători ai unor întreprinderi de industrie chimică.

„Ne-am adunat aici — a subliniat în cuvîntul său ing. Ernesto Barroso, membru al conducerii Societății de chimie din Mexic — ca să aducem omagiul nostru ilustrei doamne acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, cunoscută prin contribuția adusă la dezvoltarea chimiei în patria sa". „Meritele științifice ale distinsei doamne Elena Ceaușescu — spunea, la rîndul său, Jose F. Herran, decanul Facultății de chimie a Universității de stat autonome din Ciudad de Mexico — se bucură de largă apreciere nu numai în patria sa, ci și pe plan internațional. În calitatea sa de director general al Institutului central de cercetări chimice din București, excelența sa doamna Elena Ceaușescu desfășoară de mai mult timp o activitate cu largă rezonanță. Aș vrea să adaug că, în cadrul planului general de dezvoltare a economiei românești, sectorul chimiei înregistrează de mai mult timp ritmuri impresionante, care vor fi menținute și în viitor".

Vorbitorii s-au referit, totodată, pe larg la succesele obținute de Mexic în dezvoltarea chimiei, exprimînd dorința de colaborare cu România în acest domeniu important al progresului științific și industrial.

În expunerea sa, președintele Societății de chimie, Jorge Luis Oria y Horcasita, a subliniat: „Prezența în mijlocul nostru a distinsei doamne Elena Ceaușescu, reputată specialistă în chimie organică, constituie pentru noi o mare cinste și un prilej de a-i omagia meritele. Îmi face mare plăcere să anunț hotărîrea conducerii Societății de chimie din Mexic de a-i conferi doamnei Elena Ceaușescu titlul de membru de onoare al acestei societăți, ca semn al prețuirii noastre".

În aplauzele prelungite ale celor prezenți, tovarășei Elena Ceaușescu i-a fost înmînată diploma de membru de onoare al acestei prestigioase societăți științifice mexicane.

A luat apoi cuvîntul tovarășa Elena Ceaușescu.

CUVÎNTAREA TOVARĂȘEI ELENA CEAUȘESCU

Mult stimată doamnă Echeverria,

Doamnelor și domnilor,

Este o deosebită plăcere pentru mine să mă întîlnesc cu dumneavoastră, membri ai Societății de chimie din Mexic. Vă mulțumesc pentru sentimentele de prietenie exprimate aici, pentru aprecierile la adresa științei românești și, îndeosebi, a celei chimice, pentru salutul ce mi l-ați adresat și pentru acordarea titlului de membru de onoare al Societății de chimie — care constituie o expresie a bunelor relații de prietenie și colaborare dintre oamenii de știință români și mexicani, dintre popoarele noastre. Permiteți-mi să vă transmit cu acest prilej salutul cald, colegial al oamenilor de știință români care, asemenea întregului nostru popor, poartă alese sentimente de prețuire și stimă țării dumneavoastră — de care ne simțim legați prin puternice afinități de origine comună, de limbă și cultură.

România a cunoscut în trecut dominația străină, iar resursele sale au fost controlate și exploatate timp îndelungat de trusturi internaționale, de puteri străine. Cucerindu-și, în urmă cu trei decenii, adevărata independență politică și economică și pășind pe calea edificării orînduirii socialiste, poporul român a creat într-o perioadă istorică scurtă o puternică bază economică, a făcut pași însemnați în direcția creării unei industrii dezvoltate și a unei agriculturi moderne.

În perioada de industrializare socialistă a țării, care a adus transformări fundamentale în structura economico-socială a României, industria chimică a cunoscut o puternică dezvoltare. În anii 1950—1975 au fost construite 35 noi combinate chimice și petrochimice, cuprinzînd sute de întreprinderi. Numai în cincinalul 1971—1975 s-au investit pentru dezvoltarea chimiei peste 60 miliarde lei, reprezentînd circa 17 la sută din totalul investițiilor din economie. În anii 1976—1980 se prevede un volum de investiții de aproape 96 miliarde lei. În toată această perioadă, producția industriei chimice a crescut într-un ritm anual de 22 la sută. Față de 1950, în 1975 producția s-a dezvoltat astfel: la îngrășăminte chimice, de la 650 tone la circa 2 milioane tone; la fire și fibre chimice, de la 850 tone la peste 170 000 tone. Producția de materiale plastice și rășini sintetice va fi, în acest an, de 470 000 tone, iar de cauciuc sintetic de peste 110 000 tone. S-a dezvoltat, de asemenea, puternic industria de medicamente și alte substanțe chimice.

În anii 1976—1980 producția industriei chimice va crește cu 80—90 la sută. Se va dezvolta într-un ritm înalt producția de îngrășăminte și petrochimică. În același timp, vom acorda o atenție deosebită îmbunătățirii calității producției, vom fabrica noi sortimente de materiale chimice și vom asigura creșterea eficienței economice a acestei importante ramuri industriale.

Odată cu dezvoltarea industriei au cunoscut un progres puternic și celelalte ramuri ale economiei naționale. Ca urmare a progresului economico-social, s-a asigurat ridicarea continuă a nivelului de trai material și cultural al întregului popor, care constituie, de altfel, țelul suprem al politicii statului, al operei de edificare a noii orînduiri sociale.

În concordanță cu politica de industrializare, de modernizare a întregii economii, cu evoluția generală a societății, statul român promovează dezvoltarea amplă a cercetării științifice, legarea tot mai strînsă, organică, a acesteia de cerințele concrete ale vieții, de asigurarea progresului social. Ținînd pasul cu exigențele științei și tehnicii moderne, dezvoltăm pe o treaptă superioară bogatele tradiții ale cercetării românești, care a creat, în trecut, strălucite școli cu renume mondial în domenii esențiale, ca medicina, matematica, sociologia, istoria, științele tehnice, aeronautica și altele.

Preocuparea statului român pentru dezvoltarea științei se concretizează într-o concepție unitară care stă la baza întregii orientări a activității de cercetare. Conducerea unitară a acestui domeniu o realizează Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie. În România a fost dezvoltată o amplă rețea de unități de cercetare, s-au creat institute științifice centrale, corespunzător principalelor ramuri economice, cum sînt: construcția de mașini, chimia, electronica, fizica, energetica. S-au organizat, de asemenea, academii de științe specializate pe domenii, ca, de pildă, științele medicale, științele agricole, științele sociale și politice. Întregul potențial științific al țării — din institutele de cercetare, din învățămînt, din laboratoare și sectoare de concepție din întreprinderi — acționează pe baza unui plan național unic ce urmărește îmbinarea armonioasă a cercetării fundamentale cu cea aplicativă. Avem în vedere ca cercetarea să devanseze în permanență producția, pentru a putea contribui efectiv și eficient la dezvoltarea și modernizarea economiei naționale, a vieții sociale în general.

Statul a investit și investește fonduri însemnate pentru dezvoltarea și perfecționarea bazei tehnico-materiale a activității de cercetare și dezvoltare tehnologică. Fondurile alocate în acest scop, în perioada 1971—1975, sînt de 4 ori mai mari decît cele din cincinalul 1961—1965. În același timp, a fost promovată o politică susținută de creștere și formare a cadrelor științifice. Numărul persoanelor care lucrează astăzi în unitățile de cercetare și proiectare în România este de 25 de ori mai mare decît în perioada antebelică. Este caracteristică pentru sistemul nostru de educație strînsa legătură între școală, activitatea productivă și cercetarea științifică. Împletirea organică a acestor trei elemente face ca formarea cadrelor să beneficieze de un orizont profesional mai precis și de contactul cu rezultatele cercetării, îi imprimă un spirit activ de investigație științifică. Considerăm că acest lucru este cu atît mai necesar în condițiile de azi, cînd știința a devenit unul din factorii motrici cei mai puternici ai societății omenești.

În prezent, potrivit prevederilor planului național unic de dezvoltare economico-socială a țării pentru perioada 1976—1980 și în perspectivă pînă în 1990 — în care a fost inclusă și o secțiune distinctă pentru știință — obiectivele majore ale cercetării sînt, printre altele, creșterea surselor de materii prime și energetice, valorificarea superioară a bogățiilor naturale, creșterea eficienței economice, crearea de noi utilaje superioare și de noi materiale pentru înlocuirea celor deficitare. Știința are, de asemenea, rolul de a contribui activ la îmbunătățirea calitativă a vieții, la ocrotirea sănătății populației, la protecția mediului înconjurător.

În cadrul politicii generale de industrializare a țării, statul acordă o atenție deosebită dezvoltării în ritm înalt a industriei chimice — ramură de bază, de înaltă tehnicitate, a producției moderne a României. În actualul cincinal, industria chimică se dezvoltă într-un ritm anual de 19 la sută. În mod corespunzător, în acest domeniu a cunoscut o tot mai mare

amploare activitatea de cercetare. În prezent, Institutul central de cercetări chimice reunește 15 institute și centre de cercetare și proiectare și dispune de un potențial de peste 11 000 lucrători. Institutul central de cercetări chimice și-a concentrat atenția asupra problemelor ce decurg din planul de dezvoltare a industriei chimice.

Cunoașteți că și în țara dumneavoastră s-au obținut realizări însemnate în dezvoltarea industrială și, în acest cadru, a industriei petrochimice, care ocupă un rol important în economia modernă a fiecărei țări, în progresul civilizației contemporane. Știm, de asemenea, că în acest domeniu se desfășoară o amplă activitate de cercetare științifică, menită să contribuie la dezvoltarea producției în pas cu cerințele revoluției tehnico-științifice mondiale, la asigurarea prosperității și bunăstării poporului mexican.

În concordanță cu orientarea generală a politicii României, oamenii de știință români colaborează și cooperează fructuos cu colegii lor din alte țări. Cooperăm cu cercetătorii din țările socialiste, din țările care pășesc pe calea dezvoltării independente, din toate statele lumii, fără deosebire de orînduire socială, conlucrăm larg pe plan internațional pentru soluționarea problemelor științifice și tehnice de interes general. Participăm activ la schimbul mondial de experiență și informație științifică, luăm parte la activitatea organizațiilor științifice internaționale, aducîndu-ne contribuția la dezbaterea și soluționarea problemelor de care depinde progresul contemporan.

În spiritul politicii statului nostru, oamenii de știință români militează ferm pentru accesul nemijlocit al fiecărei țări — și, în primul rînd, al statelor în curs de dezvoltare — la cuceririle științei și tehnicii moderne, la cuceririle civilizației înaintate a zilelor noastre.

Ideea cooperării internaționale, a conlucrării și solidarității țărilor în curs de dezvoltare pentru făurirea unei lumi mai drepte și mai bune este prezentă în țara mea ca și în țara dumneavoastră. Nu o dată România și Mexicul au fost coautoare, în cadrul diferitelor organisme și reuniuni internaționale, ale unor propuneri concrete, îndreptate spre crearea unui nou sistem de relații care să promoveze, în fapt, egalitatea în drepturi și să ducă la înlăturarea marilor discrepanțe care separă încă țările bogate de cele sărace. Țările noastre s-au aflat alături în toate marile dezbateri abordate de Națiunile Unite în privința alimentației, energiei, populației, drepturilor femeii și a altor probleme de vital interes pentru omenire. Această cooperare s-a dovedit fertilă anul trecut la Conferința mondială a populației, care s-a ținut la București și va căpăta o nouă confirmare anul acesta, la Conferința mondială a femeii, care se va ține în capitala dumneavoastră.

Oamenii de știință și de cultură sînt, prin natura preocupărilor și muncii lor, militanți pentru progres, pentru o lume din care să fie abolite asuprirea, dominația imperialistă, colonialistă, neocolonialistă. Cunoscînd bine consecințele cursei înarmărilor, ei trebuie să se pronunțe pentru ca imensele resurse irosite în scopul producerii unor mijloace de distrugere să fie orientate spre scopurile nobile ale dezvoltării și progresului. Oamenii de știință, învățămînt și cultură sînt chemați să participe la lupta pentru instaurarea unei noi ordini economice și politice internaționale, pentru democratizarea vieții politice mondiale, pentru colaborare și prietenie între toate popoarele.

Sînt convinsă că există toate condițiile ca între cadrele didactice și oamenii de știință români și mexicani să se dezvolte contacte tot mai largi, o colaborare tot mai rodnică, pentru rezolvarea problemelor ce decurg din raporturile de cooperare generală româno-mexicană, precum și în domenii ale cercetării cu caracter universal. Cred că întrunesc asentimentul dumneavoastră afirmînd că o asemenea colaborare ar sluji ambelor popoare, cît și cauzei progresului general, destinderii și păcii în lume.

În încheiere, vă urez dumneavoastră, tuturor celor ce lucrează în domeniul științei și învățămîntului din Mexic, mult succes în eforturile consacrate bunăstării și prosperității poporului mexican, dezvoltării cunoașterii științifice internaționale.

Adresez un cald salut femeilor din Mexic — ce-și aduc contribuția la dezvoltarea științei, a celorlalte domenii de activitate, la progresul întregii societăți — precum și întregului popor mexican prieten.

Fie ca această întîlnire să contribuie la strîngerea legăturilor de prietenie și colaborare dintre poporul român și poporul mexican!

Cuvîntul tovarășei Elena Ceaușescu a fost primit cu aplauze repetate de cei prezenți.

FLORIN URSEANU
LUCIAN FLORU

Coloranți cationici cu structură antrachinonică

677.842:668.8

The paper contains a presentation of the types of cationic dyes with anthraquinonic structure used for dyeing polyacrylonitrilic fibres as well as of the syntheses performed in this field of organic dyes.

Dezvoltarea continuă a industriei de fibre și fire sintetice creează necesitatea studierii și găsirii unor noi clase de coloranți organici adecvați; introducerea și folosirea pe scară largă a noilor tipuri de fibre este condiționată de apariția acestor coloranți și a unor procedee de vopsire specifice.

Fibrele sintetice moderne (poliesterice, poliamidice, poliacrilonitrilice) au, în general, un caracter hidrofob, nu conțin decît puține grupe reactive pentru formarea unor legături colorant-fibră, iar structura lor mai mult sau mai puțin compactă influențează difuziunea coloranților din exterior spre interiorul fibrei.

Avînd în vedere că structura și proprietățile chimice ale fibrelor sintetice diferă de cele ale fibrelor naturale (lînă, mătase naturală, bumbac), majoritatea coloranților nou creați pentru vopsirea lor diferă de produsele clasice cunoscute, cum sînt coloranții acizi, bazici, substantivi, de cadă, de sulf, pigmenți etc.

Principalele tipuri de coloranți pentru fibre sintetice sînt coloranții de dispersie — creați inițial pentru vopsirea primelor fibre hidrofobe (mătase acetat de celuloză), aplicați ulterior la vopsirea fibrelor poliesterice, poliamidice și poliacrilonitrilice — și coloranții cationici, numiți și bazici speciali, utilizați prin excelență pentru vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice (PNA).

Coloranții cationici moderni au apărut în urmă cu circa 15—18 ani și s-au extins vertiginos datorită calităților lor tinctoriale superioare (intensitate mare de vopsire, nuanțe strălucitoare, rezistență foarte bună la lumină, la sublimare, la acțiunea gazelor de ardere, la tratamente umede, la frecare uscată etc.), înlocuind coloranții bazici „clasici", de exemplu trifenilmetanici etc., cu caracteristici tinctoriale inferioare.

Coloranții cationici [1] sînt acei coloranți care posedă o sarcină pozitivă asociată cu o parte cromoforă în moleculă; există întotdeauna un anion însoțitor, care nu influențează proprietățile tinctoriale, dar care joacă un rol important în solubilitatea colorantului și în posibilitatea de izolare a lui în stare pură.

Sarcina pozitivă pe care o conțin coloranții cationici în moleculă le conferă solubilitate suficientă în apă pentru a putea vopsi fibrele PNA din soluțiile lor apoase [2].

În mod curent, coloranții cationici se împart în trei categorii [1, 3]:

a) coloranți care conțin grupa cationică localizată și care nu este conjugată cu sistemul cromofor; uzual, funcția cationică este o grupă cuaternară de amoniu; coloranții fac parte din clasa coloranților azoici și antrachinonici și au colorația asemănătoare produselor inițiale din care au provenit prin cuaternarizare;

b) coloranți care conțin grupa cationică delocalizată și care participă în sistemul cromofor, de exemplu coloranți azinici, oxazinici, tiazinici, di- și triarilmetanici, cianinici, metinici, azometinici și, în special, sărurile cuaternare de amoniu ale coloranților azoici heterociclici; transformarea coloranților azoici heterociclici în săruri cuaternare de amoniu este însoțită de o închidere a culorii;

c) coloranți care nu conțin o sarcină formală în condiții neutre sau alcaline, dar care în mediul acid necesar vopsirii fibrelor sintetice PNA capătă o sarcină pozitivă și se comportă ca niște coloranți cationici; exemplul clasic îl constituie crisoidina.

I. Coloranți cationici antrachinonici

Pentru sinteza coloranților cationici derivați ai antrachinonei se folosesc intermediari, dintre care mulți sînt utilizați drept coloranți de dispersie, cu bune rezistențe la lumină; grupa cationică este plasată într-o catenă laterală grefată pe restul antrachinonic.

După natura acestei catene și după modul de introducere a ei, se disting următoarele categorii de coloranți:

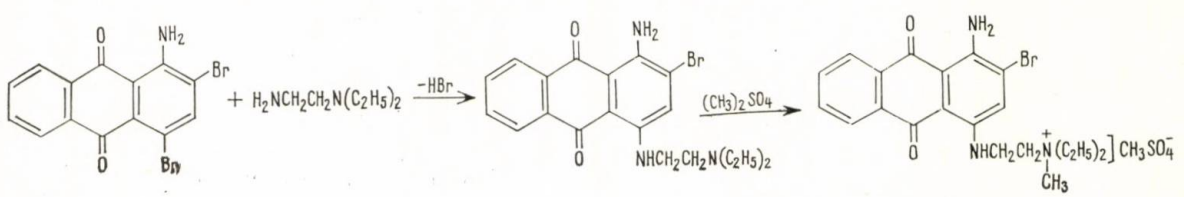
1. *Coloranți cationici antrachinonici cu catena laterală introdusă prin grupa amino.*

În general, acești coloranți se obțin prin reacția dintre diverse 1-halogenantrachinone cu dialchilaminoalchilamine, urmată de cuaternarizare prin alchilare și pot fi reprezentați prin formula generală 1:

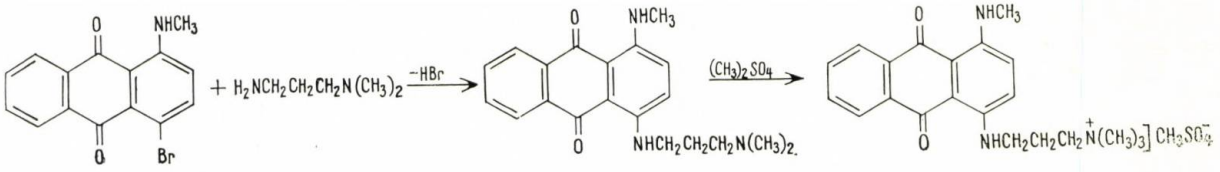
$$\text{Antr.}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3]\ \text{A}^- \qquad \textbf{1}$$

în care radicalul *Antr.* reprezintă un rest de antrachinonă diferit substituită, $n = 2, 3$, mai rar 6, R este o grupă alchil, în general cu 1—2 atomi de carbon sau un ciclu cu azot, A^- este un anion.

Astfel, rezistențe foarte bune la lumină oferă coloranții cu formulele (3) și (5) care vopsesc fibrele PNA în albastru-roșietic [4], respectiv albastru-verzui [5] și care se obțin prin următoarea succesiune de reacții: primul de la 1-amino-2,4-dibromantrachinonă (formula 2) prin substituție cu N,N-dietil-1,3-diaminoetan și cuaternarizare, iar al doilea de la 1-N-metil-1-amino-4-brom-antrachinonă (formula 4) prin aceeași succesiune de reacții, dar cu N,N-dimetil-1,3-diaminopropan.

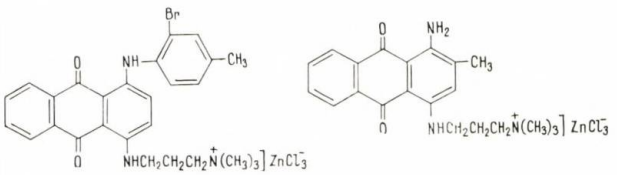


2 3

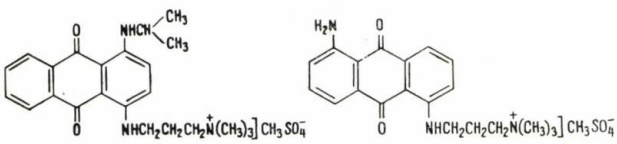


4 5

S-au obținut și alți coloranți analogi, pornind de la halogenantrachinone corespunzătoare, prin aceeași succesiune de reacții: colorantul albastru-verzui [6] cu formula (6) (materie primă 1-(2′-brom-4′-metil) anilino-4-bromantrachinonă), colorantul violet [7] cu formula (7) (materie primă 1-amino-2-metil-4-bromantrachinonă), colorantul albastru [8] cu formula (8) (materie primă 1-izopropilamino-4-bromantrachinonă) și colorantul roșu [9] cu formula (9) (materie primă 1-amino-5-clorantrachinonă) cu foarte bune rezistențe la spălat, lumină și călcat:

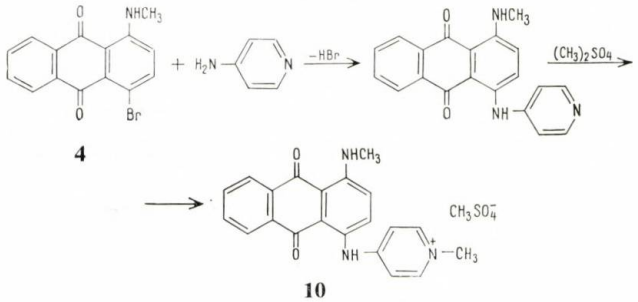


6 7



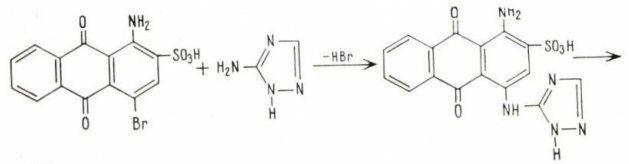
8 9

Prin tratarea 1-metilamino-4-bromantrachinonei (cu formula (4) cu 4-aminopiridină, urmată de cuaternarizarea produsului intermediar format cu dimetilsulfat, se formează un colorant (formula (10) care vopsește fibrele PNA în albastru-violaceu [10]:

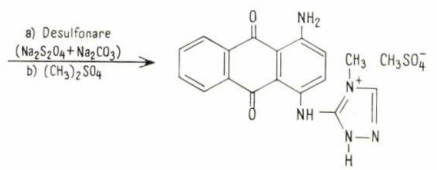


4 10

Grupa cuaternară poate să facă parte și din nuclee heterociclice, cum este 1,2,4-triazolul; prin condensarea acidului 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic formula (11) cu 3-amino-1,2,4-triazol, desulfonarea intermediarului și cuaternarizare cu dimetilsulfat rezultă un colorant formula (12) violet-roșcat [11]:

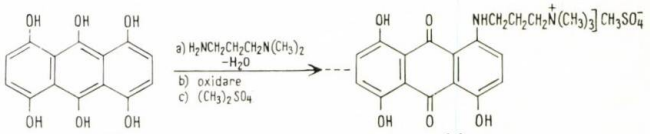


11



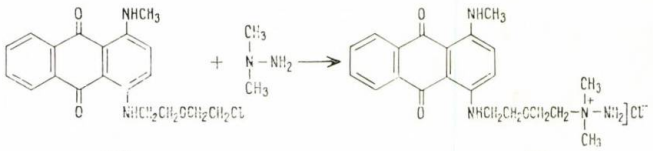
12

Prin condensarea leuco-1,4,5,8-tetrahidroxiantrachinonei (formula 13) cu N,N-dimetil-1,3-diaminopropan, urmată de oxidare și apoi de alchilare cu dimetilsulfat pentru formarea grupei cuaternare solubilizante, se obține un colorant (formula 14) care vopsește fibrele PNA în albastru-verzui strălucitor [12] cu rezistențe excelente. (Structura cationică a fost formulată în forma N-cuaternarizată și *nu* în cea N-cuaternarizată și N-alchilată, cum se pare că există după unii autori).



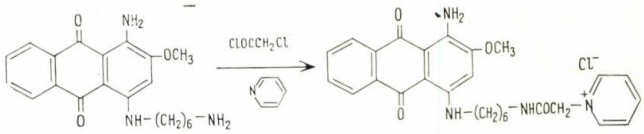
13 14

Din 1-metilamino-4-[2′-(2″-clor)etoxietil] aminoantrachinonă (formula 15) și N,N-dimetilhidrazină se obține un colorant [13] (formula 16) care vopsește în albastru fibrele PNA, cu bune rezistențe la lumină, spălat, sublimare, solvenți și călcat:



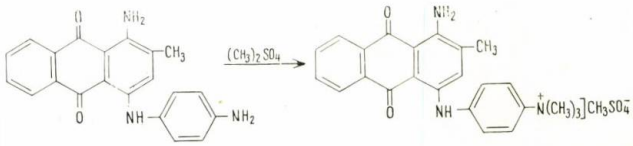
15 16

Colorantul violet [14] (cu formula 18), care, aplicat pe fibre PNA, prezintă rezistențe bune la lumină și spălat, se obține prin tratarea concomitentă a 1-amino-2-metoxi-4-(6′-aminohexil) aminoantrachinonei (formula 17) cu clorură de cloracetil și piridină:



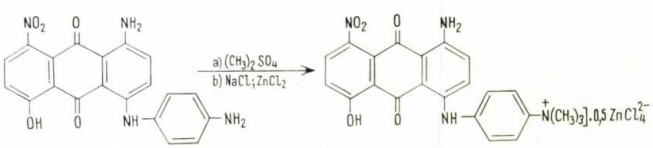
17 18

Unii coloranți, care se remarcă în special prin excelentă rezistență la lumină și spălat, sînt derivați ai 1-amino-4-(4′aminofenil)-aminoantrachinonă. Astfel, din 1-amino-2-metil-4-(4′-aminofenil)-aminoantrachinonă (formula 19) se obține, prin metilare și concomitent cuaternarizare cu dimetilsulfat, un colorant (formula 20) care vopsește fibrele PNA în albastru-roșietic [15]:



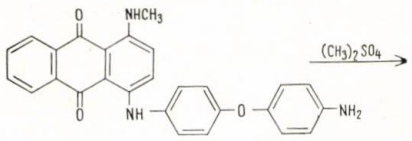
19 20

La fel, prin tratarea 1-amino-4-(4′-aminofenil)-amino-5-hidroxi-8-nitroantrachinonei cu dimetilsulfat, iar în final cu NaCl și $ZnCl_2$, se obține colorantul (cu formula 21) care vopsește fibrele PNA în albastru-verzui [16]:

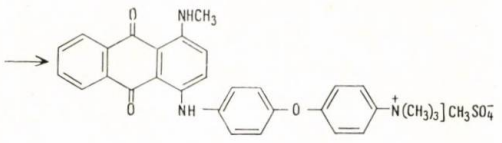


21

Tot un colorant albastru-verzui [17] (formula 23) se obţine prin metilarea şi cuaternarizarea cu dimetilsulfat a 1-metilamino-4-(4′-*para*-aminofenoxifenil)-aminoantrachinonei (formula 22):

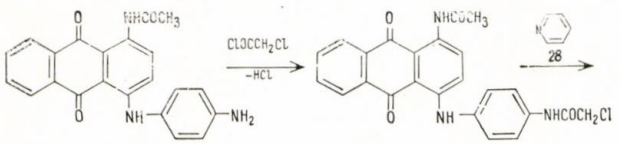


22

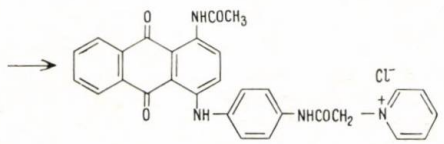


23

Prin tratarea 1-acetilamino-4-(4′-aminofenil)-aminoantrachinonei (cu formula 24) cu clorură de cloracetil, se formează 1-acetilamino-4-(4′-cloracetilaminofenil)-aminoantrachinonă 37 care cu piridină- se transformă în colorantul albastru cationic [18] (cu formula 25):

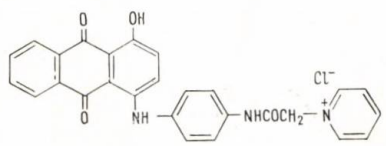


24

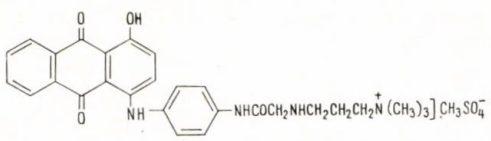


25

Coloranţii cu formulele (26) şi (27), analogi cu colorantul cu formula (25), vopsesc fibrele PNA în albastru-roşietic, rezistent la lumină [19]:

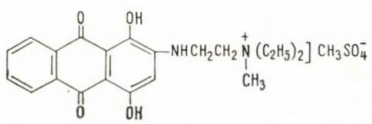


26



27

Mai rar se întîlnesc coloranţi cu catenă laterală introdusă prin grupa amino în poziţia 2 a antrachinonei; metodele de obţinere fiind similare cu cele ale coloranţilor cu catenă laterală în poziţia 1, acest lucru se explică prin slaba reactivitate a halogenului din poziţia 2 a antrachinonei. Literatura de brevete [20] prezintă şi astfel de coloranţi, deosebit de rezistenţi la lumină, de exemplu colorantul cu formula 28, care vopseşte în roşu-gălbui fibrele PNA:



28

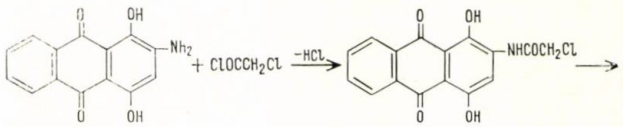
2. *Coloranţi cationici antrachinonici cu catena laterală introdusă prin grupa acilamino.*

Coloranţii din această categorie se pot reprezenta prin formula generală (29):

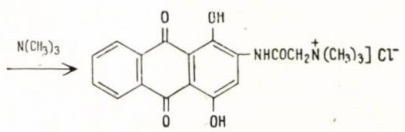
$$\text{Antr.}-NH-CO-(CH_2)_n-\overset{+}{N}R_3]A^-$$

29

iar metoda generală de sinteză constă în acilarea unui aminocolorant antrachinonic (de exemplu, 1,4-dihidroxi-2-aminoantrachinona cu formula 30) cu clorura acidă a unui halogenacid (de obicei clorură de cloracetil), urmată de tratarea cloracilderivatului format cu amine terţiare (piridină, trimetillamină) sau cu amine secundare (piperidină), dialchilaminoalchilamine (N,N-dietil-1,2-diaminoetan, N,N-dimetil-1,3-diaminopropan) şi alchilarea finală pentru cuaternarizare; colorantul cu formula 31 astfel obţinut [21] vopseşte fibrele PNA în orange, cu foarte bune rezistenţe la lumină:

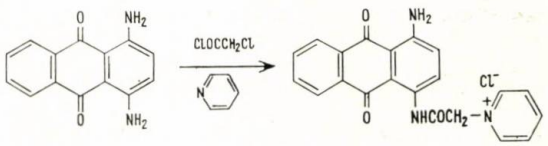


30



31

S-au sintetizat coloranţi pentru care acilarea şi cuaternarizarea au loc într-un singur stadiu; de exemplu [22], din 1,4-diaminoantrachinonă (formula 32) cu clorură de cloracetil şi piridină se formează direct un colorant roşu cationic (formula 33):



32 33

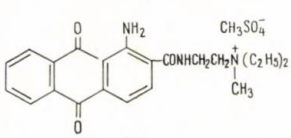
3. *Coloranţi cationici antrachinonici cu catena laterală introdusă prin grupa carbonilamidică.*

Această categorie de coloranţi, cu formula generală (34).

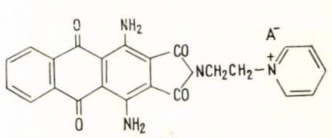
$$\text{Antr.}-CONH-(CH_2)_n-\overset{+}{N}R_3]A^-$$

34

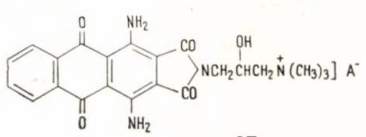
reprezintă, în general, derivaţi ai amidei acidului 2-antrachinoncarboxilic şi se obţin din clorura acidă a acestuia prin tratare cu diverse dialchilaminoalchilamine, urmată de alchilare pentru cuaternarizare sau tratare cu piridină, de unde rezultă direct colorantul cationic; de exemplu, se poate menţiona colorantul roşu [23, 24] cu formula 35. Din această categorie fac parte şi coloranţii albaştrii-verzui (cu formulele 36 şi 37), cu structură 1,4-diamino-2,3-antrachinondicarboximidică [25–27]:



35

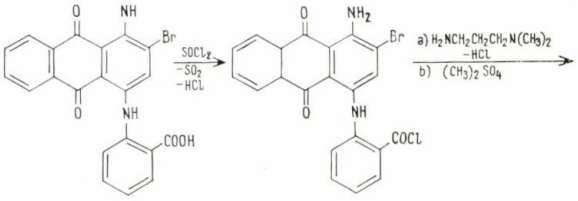


36

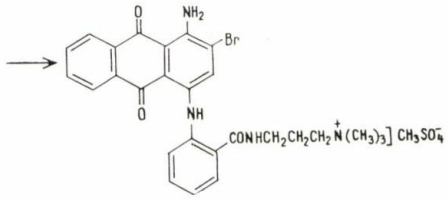


37

Au fost sintetizați coloranți [28] care posedă grupa carbonil-amidică într-un inel fenilaminic grefat pe un rest de antrachinonă, cum este de exemplu colorantul albastru [29], cu formula (39), care se prepară prin tratarea 1-amino-2-brom-4-(2′-carboxianilino)-antrachinonei (formula 38) cu clorură de tionil; clorura acidă formată se condensează cu N,N-dimetil-1,3-diaminopropan, iar în final se efectuează alchilare cu dimetilsulfat pentru cuaternarizare; colorantul cu formula 39 vopsește fibrele PNA în albastru, rezistent la lumină:



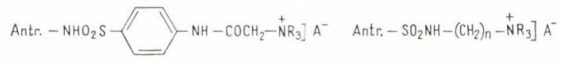
38



39

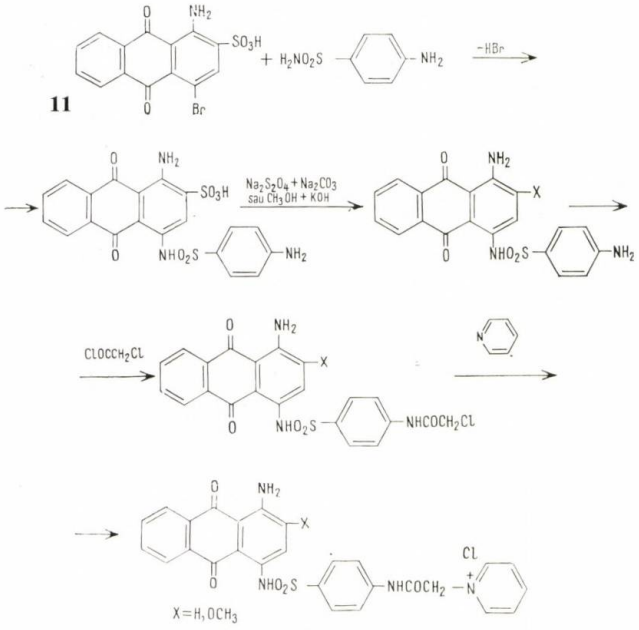
4. *Coloranți cationici antrachinonici cu catena laterală introdusă prin grupa sulfonamidică.*

Acești coloranți pot fi reprezentați prin formulele generale (40) și (41):



40 41

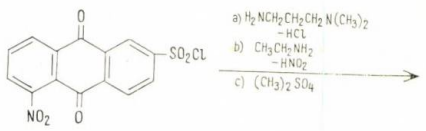
Au fost obținuți coloranți roz-albăstrui (42) pe următoarea linie [14]: condensarea acidului 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic (cu formula 11), cu *para*-aminobenzensulfonamidă, desulfonarea produsului intermediar format (prin tratare cu ditionit de sodiu și carbonat de sodiu) sau cu grupa metoxi (prin tratare cu metanol și hidroxid de potasiu), N-acilarea cu clorură de cloracetil și cuaternarizarea cu piridină pentru a se obține coloranții cationici cu formula (42):



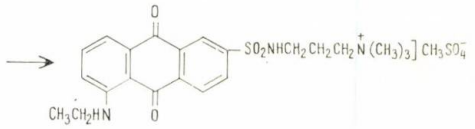
11

42

Colorantul cu formula 44 se poate prepara [30] din 1-nitro-6-antrachinonsulfoclorură (formula 43) prin tratare cu N,N-dimetil-1,3-diaminopropan, înlocuirea grupei nitro cu etilamină și cuaternarizare:



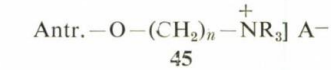
43



44

5. *Coloranți cationici antrachinonici cu catena laterală introdusă prin atomi de oxigen sau sulf.*

Pentru obținerea unor astfel de coloranți, reprezentați prin formulele generale (45) și (46):

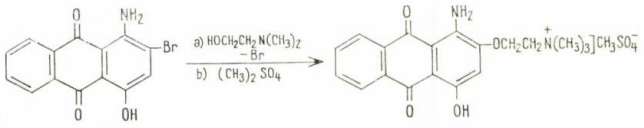


45

46

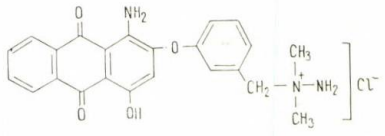
se pornește de la derivați antrachinonici care posedă un atom de halogen sau o grupă sulfonică în poziția 2 și care se înlocuiește prin tratare cu dialchilaminoalchilalcooli sau cu dialchilaminotioalcooli. În final se face alchilare pentru cuaternarizare.

Astfel, prin tratarea 1-amino-2-brom-4-hidroxiantrachinonei cu formula (47) cu N,N-dimetilaminoetanol, urmată de cuaternarizare cu dimetilsulfat, se obține colorantul cu formula (48), care vopsește în roz fibrele PNA, cu bune rezistențe la lumină și sublimare [31]:

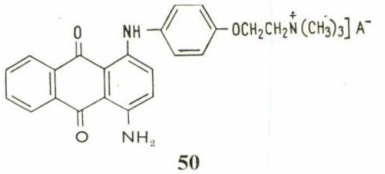


47 48

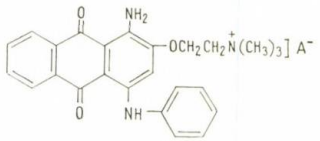
Prin clormetilarea 1-amino-2-fenoxi-4-hidroxiantrachinonei, urmată de cuaternarizare prin tratare cu o amină terțiară [32] sau cu N,N-dimetilhidrazină [33] rezultă coloranți roz-albăstrui, de exemplu colorantul cu formula (49):



49



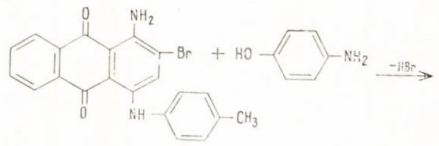
50



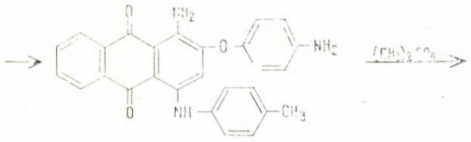
51

S-au sintetizat coloranți albaștri care posedă o grupă amino sau arilamino în poziția 4 a antrachinonei [34—36], de exemplu coloranții cu formulele (50) și (51).

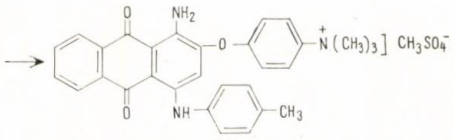
Din 1-amino-2-brom-4-(4′-tolil)aminoantrachinonă (52) se obține prin tratare cu *para*-aminofenol și hidroxid de potasiu un colorant de dispersie (formula 53) care poate vopsi fibrele poliesterice în albastru și care prin cuaternarizare cu dimetilsulfat se transformă într-un colorant cationic (formula 54) care vopsește fibrele PNA în albastru-roșietic, cu bune rezistențe la lumină, spălare și sublimare [37]: .



52

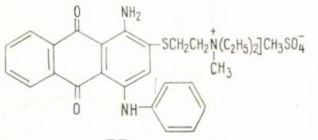


53

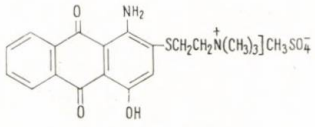


54

Coloranții cu grupa cuaternară în catenă legată de restul antrachinonic prin intermediul unui atom de sulf sînt reprezentați, de exemplu, prin colorantul albastru-verzui [38] cu formula (55) și colorantul roșu-albăstrui [39, 40] cu formula (56):



55



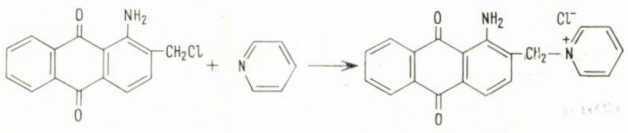
56

6. *Coloranți cationici antrachinonici cu catena laterală introdusă prin grupe alchilen:*

$$\text{Antr.}-CH_2-\overset{+}{N}R_3\,]\,A^-$$

57

Drept reprezentant tipic al acestei categorii de coloranți cu formula generală (57) se poate menționa colorantul (formula 58) obținut din 1-amino-2-clormetilantrachinonă prin tratare cu piridină care vopsește fibrele PNA în galben rezistent la lumină și spălare [41]:



58

Concluzii

Coloranții cationici au rezolvat cu succes problema vopsirii rezistente a fibrelor poliacrilonitrilice.

Dintre numeroasele posibilități structurale pe baza cărora au fost efectuate sinteze în acest domeniu, coloranții cationici cu structură antrachinonică se remarcă atît prin gama variată de culori realizate (galben-roșu-violet-albastru-verde), cît și prin rezistențele excelente pe care le oferă vopsirilor, în special la lumină, sublimare și tratamente umede.

Bibliografie

1. Venkataraman, K., The Chemistry of Synthetic Dyes, **4**, Academic Press, New York and London, 1971, p. 164.
2. Bazavan, I. și Vintilă, R., Utilizarea coloranților la vopsirea și imprimarea materialelor textile, Ed. tehnică, București, 1969, p. 281.
3. Sanielevici, H. și Floru, L., Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților, ed. a 2-a, Ed. didactică și pedagogică, București, 1971, p. 351.
4. * * * Patent SUA 2716655, 30 aug. 1955; Chem. Abstr., **50**, 2182 e, 1956.
5. * * * Patent Anglia 807241, 14 ian. 1959; Chem. Abstr. **54**, 1873 h, 1960.
6. * * * Patent Franța 1459493, 18 noembr. 1966; Chem. Abstr., **67**, 55166 x, 1967.
7. * * * Patent Franța 1474543, 24 martie 1967; Chem. Abstr., **67**, 65419 w, 1967.
8. * * * Patent Anglia 1292238, 14 apr. 1970; J. Soc. Dyers and Colourists, **88**, 458, 1972.
9. * * * Patent Anglia 1205365, 27 mai 1969; Chem. Abstr., **74**, 77399 x, 1971.
10. * * * Patent SUA 2930793, 29 martie 1960; Chem. Abstr., **54**, 16854 i, 1960.
11. Sanielevici, H., Brodmann, F., Rosenberg, S. și Stuleanu, C., Patent Anglia 1104053, 13 febr. 1967; Chem. Abstr., **68**, 106077 z, 1968.
12. * * * Patent Anglia 939513, 16 oct. 1963; Chem. Abstr., **60**, 8171 c, 1964.
13. * * * Patent Franța 1508642, 21 ian. 1966; Chem. Abstr., **70**, 48620 z, 1969.
14. Sanielevici, H., Reichel, J. și Floru, L., Rev. Chim. (București) **20**, (12), 717, 1969.
15. * * * Patent Anglia 1194843, 20 sept. 1966; J. Soc. Dyers and Colourists, **86**, 418, 1970.
16. * * * Patent Germania 2225248, 24 mai 1971; Chem. Abstr., **78**, 137947 u, 1973.
17. * * * Patent Anglia 1270107, 15 mai 1968; J. Soc. Dyers and Colourists, **88**, 307, 1972.
18. * * * Patent SUA 3036078, 22 mai 1962; Chem. Abstr., **58**, 14160 f, 1963.
19. * * * Patent Anglia 903007, 24 dec. 1958; J. Soc. Dyers and Colourists, **79**, 37, 1963.
20. * * * Patent Anglia 889374, 6 iulie 1959; Chem. Abstr., **57**, 7426 h, 1962.
21. * * * Patent SUA 3004974, 24 dec. 1958; Chem. Abstr., **57**, 7426 i, 1962.
22. * * * Patent Franța 1311795, 16 iunie 1961; Chem. Abstr., **58**, 11505 g, 1963.
23. * * * Patent SUA 2924609, 9 febr. 1960; Chem. Abstr., **54**, 11493 h, 1960.
24. * * * Patent SUA 3076821, 8 noiembr. 1960; Chem. Zentr., **44**, 2273, 1964.
25. * * * Patent Germania 1122193, 26 sept. 1959; Chem Abstr., **57**, 7427 f, 1962.
26. * * * Patent SUA 2701801, 9 oct. 1953; Chem. Zentr., 1956, 6528.
27. * * * Patent SUA 2701802, 9 oct. 1953; Chem. Zentr., 1956, 6248.
28. * * * Patent SUA 2957010, 28 aug. 1958; Chem. Zentr., 29, 2308, 1964.
29. * * * Patent SUA 2968661, 28 aug. 1958; Chem. Zentr., 1963, 3766.
30. * * * Patent SUA 2938918, 2 sept. 1957; Chem. Zentr., 1961, 8483.
31. * * * Patent SUA 2737517, 25 mai 1954; Chem. Zentr., 1957, 2336.
32. * * * Patent SUA 2837500, 3 aug. 1953; Chem. Zentr., 1959, 15518.
33. * * * Patent Anglia 1061461, 14 martie 1963; Chem. Abstr., 67, 55167 y, 1967.
34. * * * Patent Franța 1398371, 7 mai 1965; Chem. Abstr., **63**, 16525 b, 1965.
35. * * * Patent Franța 1277496, 7 ian. 1961; Chem. Zentr., 31, 2443, 1964.
36. * * * Patent Anglia 1019221; 30 aug. 1961; J. Soc. Dyers and Colourists, 82, 200, 1966.
37. * * * Patent Anglia 1195017, 28 sept. 1966; J. Soc. Dyers and Colourists, **86**, 465, 1970.
38. * * * Patent Belgia 621918, 14 dec. 1962; Chem. Abstr., **59**, 8909, 1963.
39. * * * Patent Elveția 426063, 11 aug. 1961; Chem. Abstr., **67**, 109621 n, 1967.
40. * * * Patent Anglia 896972, 12 mai 1960; Chem. Zentr., **44**, 2412, 1964.
41. * * * Patent Anglia 1249468, 25 martie 1968; J. Soc. Dyers and Colourists, **88**, 39, 1972.

▲ ▲ ▲

D. I. DIMITROV
A. Z. BADEV
V. S. ANGELOV*

Cercetări cu privire la oxidarea stirenului în fază lichidă cu aer și cu promotor de ester boric

547.538.141.542.943

The oxidation of styrene in liquid phase in the presence of tri-n-propylborate has been investigated by studying the influence of the main kinetic factors such as temperature (50—100°C), volumic speed of the oxidation agent (air), 300—700 l/kgh and blowing time (1—6 h). It has been established that in the presence of boric ester at 5% (as referred to the boric acid) it is possible to obtain a high selectivity and yield with oxigenated and carbonylated compounds which represent valuable raw materials in some fields of basic and fine organic synthesis.

Cercetarea procesului de oxidare a stirenului în fază lichidă prezintă, datorită importanței pe care o au produsele obținute, nu numai interes teoretic, ci și practic.

S-a studiat în detaliu oxidarea stirenului în fază lichidă, în legătură cu formarea produselor primare în oxidat. În această privință, o deosebită importanță prezintă lucrările lui M a y o și M i l l e r [1—3], care au stabilit că, prin adăugare de săruri de cupru și prin introducere de inițiatori, în intervalul de temperaturi de la 50 la 90°C și avînd ca mediu de oxidare oxigenul, se formează o mare cantitate de peroxizi. Influențat de aceste lucrări, R u s s e l e a realizat în condiții similare oxidarea inițiată și a dovedit existența poliperoxizilor, indicînd și mecanismul probabil al formării acestora. În prezent sînt cercetate în detaliu, de asemenea, oxidarea cu inhibitori a stirenului [4—7], precum și cinetica formării produselor primare în timpul oxidării sale conjugate [8].

Aproape toți autorii subliniază greutățile mari întîmpinate în cercetare, în legătură cu obținerea din stiren, cu bună selectivitate și în mare cantitate, a compușilor cu oxigen, datorită limitării concomitente a polimerizării termooxidative.

Scopul acestei lucrări îl constituie studiul oxidării stirenului în fază lichidă, în prezența esterilor borici. Pe baza rezultatelor bune obținute la oxidarea α-olefinelor [9, 10], s-a ales în acest caz catalizatorul tri-*n*-propilborat, care s-a introdus în zona de reacție în cantitate de 5% (raportat la acidul boric).

Prin desfășurarea procesului în regimuri diferite, s-au obținut informații asupra influenței a trei factori principali, și anume: temperatura (t), viteza volumetrică (B) a agentului de oxidare (aerul) și durata de oxidare (τ). În timpul oxidării a fost observată variația indicilor de acid (SZ), de ester (EZ), de carbonil (CZ), de oxid (OxZ) și de iod (JZ) [11].

Pentru o mai bună cercetare a procesului de oxidare s-a realizat oxidarea în condiții de temperatură constantă și la debite de aer diferite (300—700 l/kgh). Nu s-au mai observat variații ale creșterii cifrei de acid (30 mg KOH/g și mai mari), față de regula generală, la creșterea debitului de aer. Foarte interesantă este variația cifrei de ester (fig. 1). În timp ce la 400, 500, 600 și 700 l/kgh se observă clar un maxim pronunțat, la 300 l/kgh acesta se formează treptat, și anume timp de 2—3 ore.

Aspectul maximului după două, respectiv trei și patru ore arată că legăturile esterice formate — după obținerea unei concentrații suficient de ridicate (corespunzătoare valorii debitului) — încep să se descompună, deoarece acestea probabil participă la formarea structurii polimerului. Debitele mai ridicate de 600—700 l/kgh se dovedesc favorabile formării esterilor.

Oxidarea la temperatură constantă (70°C) și debit variabil duce la un randament mai scăzut de legături carbonil. Cea mai ridicată valoare a cifrei de carbonil (15 mg KOH/g) corespunde la 300 l/kgh. O creștere a debitului conduce, în general, la o scădere a legăturilor carbonil. Atunci cînd se studiază influența debitului asupra formării stirenoxidului, se observă următoarele:

A. Valoarea cea mai ridicată a cifrei de oxigen (120—130 mg KOH/g) se menține timp de 3—4 ore la 500 l/kgh. La o valoare a debitului mai mică sau mai mare decît aceasta se obține un oxidat cu o cifră de oxigen mai mică.

B. La debite de 300, 600, 700 l/kgh se observă, în timpul formării oxidului, un maxim în intervalul de 2—3 ore, după care se atinge o valoare aproape constantă.

Variația cifrei de iod se corelează bine cu creșterea cifrei de oxigen. La cele cinci debite experimentale valoarea acesteia este situată între 35 și 70 g J_2/100 g.

Anumite variații ale cifrei de iod (prezența unui minim și a unui maxim) după 2—3 ore de suflare cu aer ar putea fi pusă pe seama formării, respectiv a descompunerii oligomerilor instabili, din cauza peroxizilor și a poliperoxizilor formați la concentrații ridicate, în primele ore.

* Universitatea de tehnologie chimică, Sofia — Bulgaria.

Menținerea valorilor randamentului de oxizi

$$\left(C_{Ox} = \frac{OxZ + EZ}{SZ + CZ + EZ + OxZ)}\right)$$

în intervalul 0,5—0,9 arată rolul determinant al esterilor borici, care înlesnesc formarea stirenoxidului.

O bună caracterizare a procesului de oxidare în intervalul primei ore se face prin reprezentarea vitezelor medii de formare a legăturilor cu oxigen, respectiv a descompunerii dublelor legături în funcție de debitul agentului de oxidare (fig. 2). Se observă că maximul de formare a oxidului corespunde la 70°C și la 500 l/kgh.

Descompunerea dublelor legături — care trece printr-un maxim și printr-un minim — este puternic influențată de creșterea debitului.

În timp ce curbele ce redau formarea acizilor și carbonililor indică o variație liniară și se deosebesc printr-o valoare scăzută a vitezei medii, la esteri curba ce redă dependența are forma literei S, a cărei variație rapidă se găsește în intervalul 500—600 l/kgh. Prin experimentări suplimentare s-a cercetat în detaliu influența temperaturii în intervalul 50—100°C, la un debit de 500 l/h, valoare care s-a dovedit a fi cea mai favorabilă pentru formarea de oxid.

În mod analog cu debitul, și creșterea temperaturii favorizează formarea acizilor, cea mai indicată temperatură fiind de 100°C.

Formarea esterilor urmează același curs ca cel redat în figura 1, cu maxime clar evidențiate, corespunzătoare intervalului de 2, 3, 4 și 5 ore.

Dacă se ține seamă că în cursul desfășurării oxidării nu se constată formarea de legături hidroxilice, se poate presupune că esterii obținuți aparțin tipului oxiesteri. Totuși cea mai puternică influență o are temperatura asupra formării legăturilor carbonilice. La 50—70°C formarea de carbonil este relativ mică, 20 mg KOH/g. Deasupra acestei temperaturi și, în special, la 90—100°C, se remarcă o accelerare a

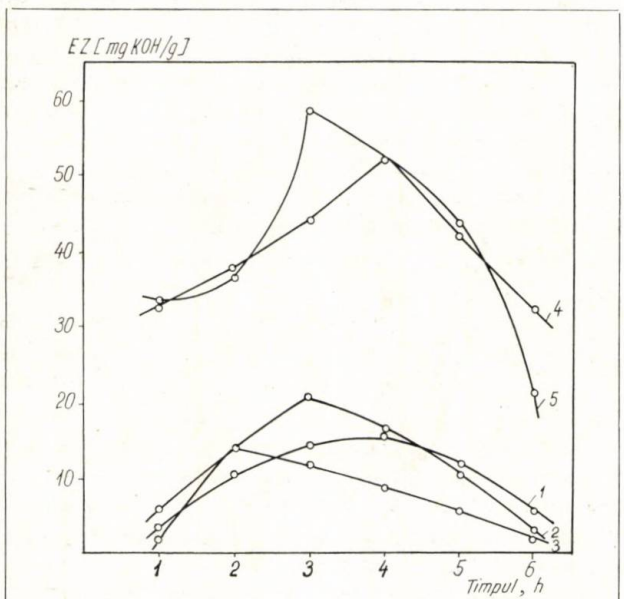


Fig. 1. Variația cifrei de ester în funcție de durata de oxidare:
1 — 300; *2* — 400; *3* — 500; *4* — 600; *5* — 700 l/kgh.

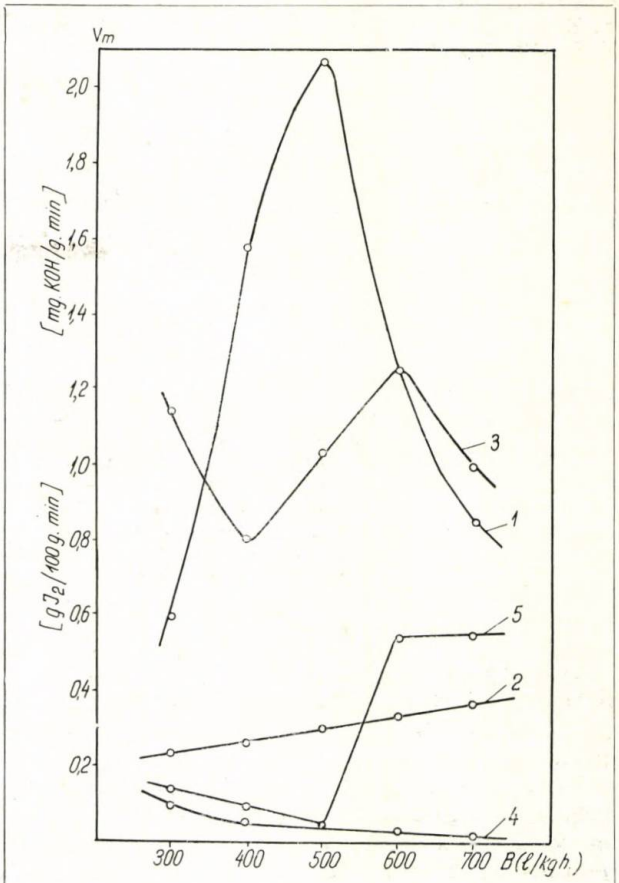


Fig. 2. Vitezele medii de formare a legăturilor cu oxigen, respectiv de descompunere a dublelor legături în funcție de debit:
1 — oxizi; *2* — acizi; *3* — descompunerea dublelor legături; *4* — legături carbonilice; *5* — ester.

acestei formări. În decurs de cinci ore, se atinge la aceste temperaturi valoarea de 180—220 mg KOH/g. Temperaturile mai mari decît 100°C prezintă un interes redus, datorită polimerizării termooxidante accelerate.

Pentru cunoașterea rolului esterului boric, s-a făcut un studiu comparativ, la temperatura de 90°C și la debitul de 500 l/kg.h, fără introducere de catalizator. S-a dovedit că, pentru aceeași durată de suflare cu aer, cifra de carbonil atinge o valoare de 30—40 mg KOH/g, la care viscozitatea masei de reacție se schimbă puternic. Aceste fapte au dovedit rolul favorabil al esterului boric în intervalul de 90—100°C, la formarea carbonilului. Mecanismul probabil al procesului poate fi descris în modul următor:

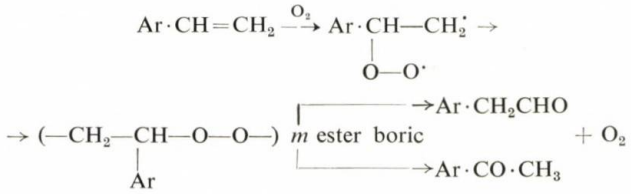
a) la temperaturi de 60—80°C:

$$Ar\cdot CH=CH_2 \xrightarrow{O_2} Ar\cdot CH(O-O)-CH_2 + Ar\cdot CH=CH_3 \xrightarrow{\text{ester boric}}$$

$$\rightarrow 2\,Ar\cdot CH(O)-CH_2;$$

$$Ar\cdot CH(O)-CH_2 \rightarrow Ar\cdot CH_2CHO + Ar\cdot CO\cdot CH_3$$

b) la temperaturi de 90—100°C:



Temperaturile mai ridicate exercită, însă, o influență nefavorabilă asupra formării stirenoxidului. S-a stabilit o creștere a cifrei de iod în intervalul de trei ore, după care aceasta scade mai rapid sau mai lent. Aceasta confirmă mecanismul descris în legătură cu formarea carbonililor din oxid prin migrarea unui atom de hidrogen la atomul de carbon învecinat inelului benzenic, după care inelul oxidat se descompune.

Cinetica descompunerii dublelor legături poate fi ilustrată prin valoarea momentană a cifrei de iod (fig. 3) care se obține în timpul oxidării.

Între 50 și 80°C aceasta se află într-un interval relativ îngust, în timp ce la 90°C și, mai ales, la 100°C curbele respective sînt anormal de abrupte, în special după 2, respectiv 3 ore. După 5, respectiv 6 ore, cifra de iod scade sub 10 g J_2/100g (aspectul curbei *5* scoate, însă, mai puțin în relief această variație).

Aprecierile asupra rolului temperaturilor de la 90 — 100°C pot fi completate și prin cercetarea următoarelor relații: randamentul de carbonil (C_{cb}) — timp și randamentul de oxid (C_{ox}) — timp (fig. 4, 5). Ambele reprezentări demonstrează rolul favorabil al temperaturilor ridicate (80—100°C) pentru formarea carbonilului (C_{cb} variază între 0,1 și 0,8), în timp ce la 50—70°C se formează, cu randament ridicat, oxid (C_{ox} variază între 0,6 și 0,88 și $C_{cb} < 0,1$). La 80—100°C, după o oră, respectiv după 2 ore, se atinge o valoare maximă, după care scade repede în favoarea creșterii lui C_{cb}.

Se poate trage concluzia că, după ce se formează în masa de reacție oxizi într-o concentrație suficientă,

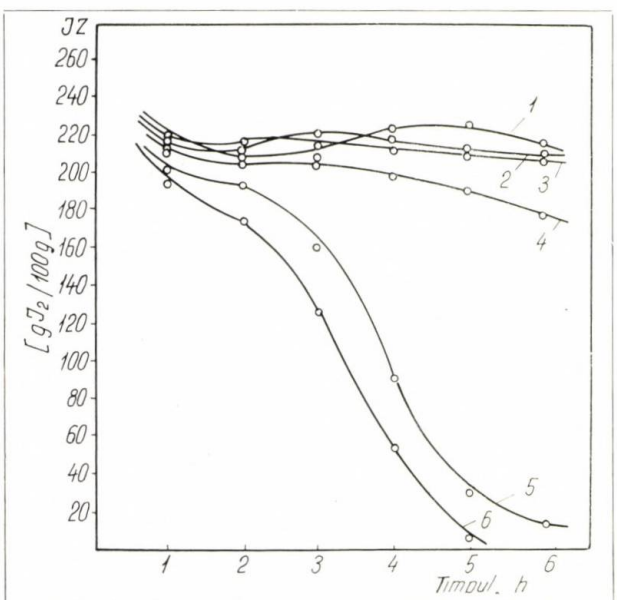


Fig. 3. Cinetica descompunerii dublelor legături: *1* — 50; *2* — 60; *3* — 70; *4* — 80; *5* — 90; *6* — 100°C.

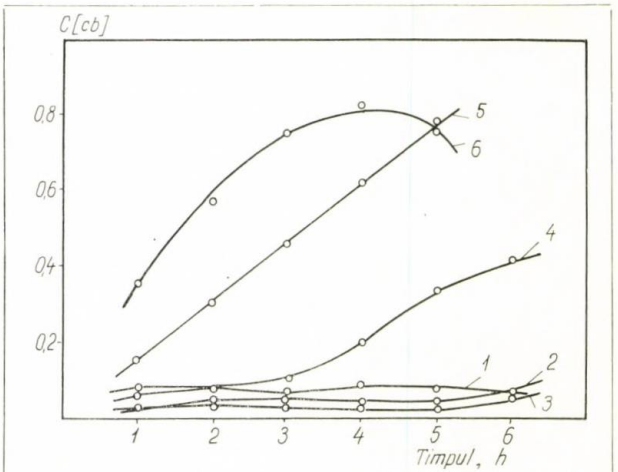


Fig. 4. Randamentul de carbonil în funcție de durata de oxidare la diferite temperaturi.

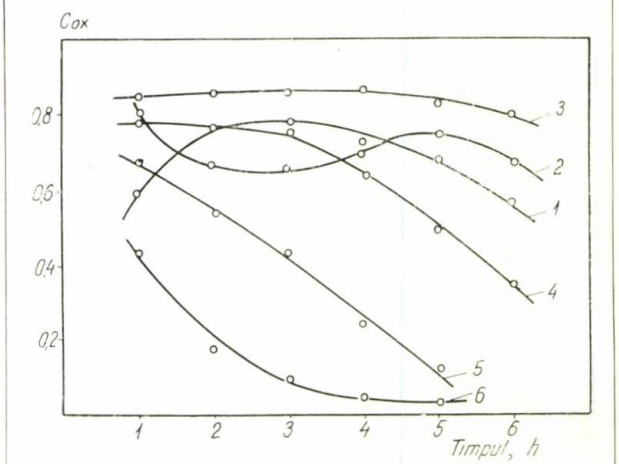


Fig. 5. Randamentul de oxid în funcție de durata de oxidare la diferite temperaturi.

aceștia se descompun cel mai probabil pentru formarea carbonililor, conform mecanismului de migrare descris.

La aceeași concluzie se ajunge și prin studierea dependenței dintre „viteza medie de formare și temperatură", care corespunde primei ore de suflare cu agent de oxidare (fig. 6). Numai la oxizi (curba *1*) și la esteri (curba *5*) curbele trec printr-un maxim corespunzător temperaturilor de 70 și 90°C.

Creșterea temperaturii favorizează descompunerea dublelor legături (curba *3*) și formarea de carboxil, respectiv de legături carbonilice (curbele *2* și *4*).

Între 60 și 80°C, curba *2* este aproape paralelă cu abscisa; apoi se observă o tendință evidentă pentru creșterea valorii vitezei medii. Pentru domeniul de temperaturi cercetat, energia de activare are valoarea, conform relației lui Arrhenius, de 18,78 kJ/mol.

Informații suplimentare asupra compoziției oxidatului se obțin din spectrele în infraroșu (soluție de tetraclorură de carbon) ale unui oxidat îmbogățit în stirenoxid (70°C; 500 l/kg h; 240 min), precum și ale unui oxidat îmbogățit în legături carbonilice (90°C, 500 l/kgh; 300 min).

O schimbare importantă a valenței grupelor CO= și CHO— se observă în intervalul 1 000—1 100 cm^{-1}, respectiv 1 700—1 750 cm^{-1}. Un tablou asemănător se obține pentru oxidatul îmbogățit în stirenoxid.

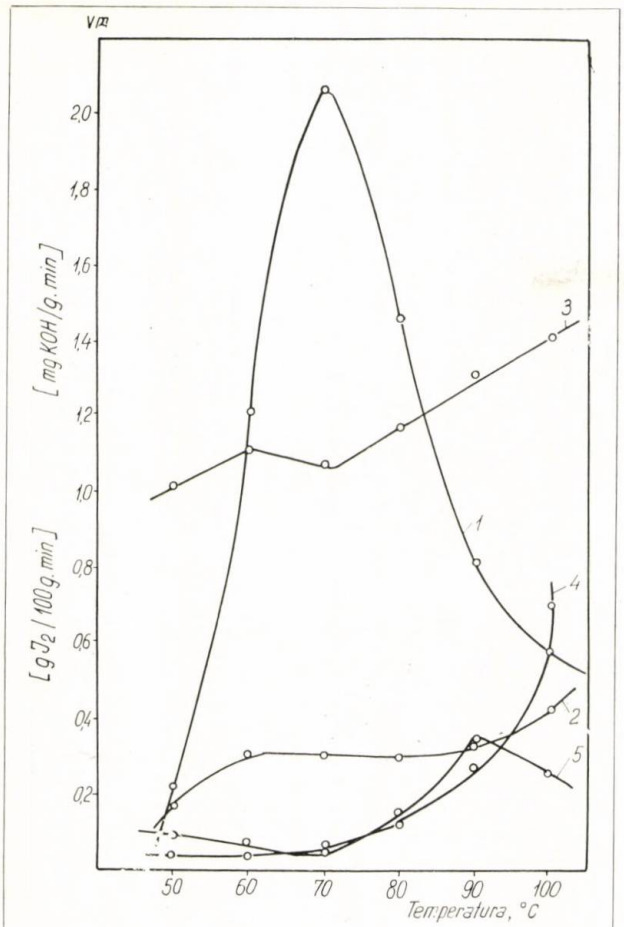


Fig. 6. Viteza medie de formare în funcție de temperatură:
1 — oxizi; *2* — acizi; *3* — descompunerea dublelor legături; *4* — legături carbonilice; *5* — ester.

Trebuie totuși subliniat faptul că din cauza suprapunerii vîrfurilor corespunzătoare pentru stirenoxid, oxiester și poliperoxid, interpretarea spectrelor este foarte dificilă. Se prevede, de asemenea, o variație în intervalul 1 600—1 700 și 2 800—3 000 cm^{-1}.

Cînd se analizează conținutul relativ scăzut al ultimelor două produse menționate, se observă că creșterea intensității de suflare cu aer în intervalul studiat se datorește, în principal, stirenoxidului.

Pentru aprecierea influenței pe care o au cei trei factori asupra procesului, s-a realizat un experiment factorial complet de tipul 2^3 privind descompunerea dublelor legături.

Din relația de regresie obținută:

$$Y = 63{,}67 - 55{,}90\,t - 16{,}49\,B - 6{,}23\,\tau + 16{,}55\,tB + 2{,}68\,B\tau + 2{,}84\,t\tau.$$

se observă că, din punctul de vedere al importanței influenței pe care o au asupra descompunerii olefinelor, factorii cercetați sînt în ordinea: temperatură, debit, timp.

Cu ajutorul cromatografiei în fază gazoasă s-a stabilit că, din cantitatea totală de legături carbonilice, 67—70% reprezintă fenilacetaldehidă și 30—33% acetofenona. Împreună cu stirenoxidul, acestea constituie materii prime de valoare, datorită marilor lor posibilități de reacție.

Partea experimentală

Au fost efectuate două grupe de cercetări în prezența tri-*n*-propilboratului:

1. Oxidarea stirenului (de 99,6%) în fază lichidă cu aer uscat într-un reactor de sticlă cu funcționare periodică, prevăzut la partea inferioară cu o placă poroasă de distribuție a gazului $1G_1$, cu lungimea de 200 mm și diametrul de 30 mm. Reactorul a permis prelucrarea a 50 g hidrocarbură. La o temperatură constantă de 70°C, s-a lucrat cu debit de aer variabil de la 300 la 700 l/kgh. Experiențele au durat 1—6 ore.

2. Oxidarea stirenului la debit constant de aer (500 l/kgh), în aceeași aparatură și cu varierea temperaturii între 50 și 100 ± 1°C, la o durată de 60 pînă la 360 min.

Bibliografie

1. Mayo, F. R., Miller, A. A., J. Amer. Chem. Soc., **78**, nr. 5 1956, p. 1017, 1023.
2. Mayo, F. R., J. Amer. Chem. Soc., **80**, nr. 10, 1958, p. 2465.
3. Mayo, F. R., Miller, A. A. J. Amer. Chem. Soc., **80**, nr. 10, 1958, p. 2480.
4. Howard, J. A., Ingold, K. U. Canad. J. Chem., **41**, nr. 7, 1963, p. 1744.
5. Brwonie, I. T., Ingold, K. U. Canad. J. Chem., **45**, nr. 20, 1967, p. 2427.
6. Howard, J. A., Ingold, K. U. Canad. J. Chem., **40**, nr. 9, 1962, p. 1851.
7. Howard, J. A., Ingold, K. U. Canad. J. Chem., **43**, nr. 10, 1965, p. 2737.
8. Schmidt, K. H., Buck, W. I. Science, **70**, 1966, p. 151.
9. Dimitrov, D. I., Angelov, V. Z. Badev, A. Z., Revista de chimie, **23**, nr. 9, 1972, p. 519.
10. Dimitrov, D. I., Angelov, V. Z. Badev, A. Z. Badeva, V. V. Rev. chim. **24**, nr. 2, 1973.
11. Guglielmo, M., Micrometodi per l'identificazione di sostanze organiche, Rieti, Tip. Nobili, 1963.
12. Adler, I. P., Granowski, I. I. Markova, E. V., Statistischeski metody dlja poiska optimalnych uslovyi, Izd. „Nauka", Moskva, 1970.
13. Volk, W., Applied statistics for engineers, McGraw — Hill Book Company, New York, 1958.

▲ ▲ ▲

FLORIN DANEȘ
SILVIA DANEȘ

Echilibrele complecșilor amminooxiacvocobaltici în soluție apoasă

D.C. 54-386.

By computation of the 28 stability constants of the octahedral Co(III) complexes with H_2O, NH_3 and OH, a calculation model of the composition of cobalt solutions containing ammonia is suggested. Calculation methods of the dominance fields are presented. Temperature and ionic strength corrections as well as the possibilities for precipitation from solution and for the occurrence of other Co-containing species are discussed.

Amoniacații cobaltului trivalent sînt un material ilustrativ tipic al chimiei complecșilor, proprietățile lor fiind descrise pe larg atît de Werner sau Weinland [1], cît și de lucrările mai noi de sinteză ale lui Bjerrum [2] sau Grinberg [3] sau de tratatele de chimie anorganică Gmelin, Pascal, Mellor, Ripan și Ceteanu. Accentul cade însă, în toate aceste cazuri, pe sinteza și stabilitatea complecșilor solizi, echilibrele în soluție între diferiții complecși fiind tratate numai calitativ sau semicantitativ.

Astfel, deși este cunoscut faptul că în mediu alcalin este favorizată disocierea acidă a acvoamminelor cu formare de hidroxoammine, echilibrele de acest tip sînt studiate numai individual, pentru cîteva acvoammine considerate izolat. Pînă în prezent nu există în literatură metode de calcul al compoziției unor soluții în care coexistă complecși cu liganzi NH_3, H_2O și OH^- ai cobaltului trivalent. Această lucrare își propune să suplinească acest fapt, întrucît caracterizarea cantitativă a compoziției soluțiilor de săruri de cobalt în mediu amoniacal permite studiul și prevederea comportării acestor soluții în procese de extracție, adsorbție sau schimb ionic, procese avînd numeroase implicații în analiza cantitativă, în depoluare, extragerea din amestecuri a cobaltului, separarea și purificarea acestuia.

I. Caracterizarea compoziției complecșilor de cobalt în medii apoase amoniacale sau de amoniac și săruri de amoniu

1. Cobaltul aflat inițial ca ion bivalent se oxidează spontan la adăugarea de amoniac (eventual de amoniac și săruri de amoniu) trecînd integral în Co(III) sub influența oxigenului din aer:

$$4\ Co^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4\ Co^{3+} + 4\ OH^- \qquad (I)$$

sărurile de cobalt (II) putînd fi conservate în astfel de soluții doar dacă se lucrează în atmosferă de gaz inert. În prezența amoniacului liber în soluție (mediu alcalin sau neutru), reacția (I) decurge cantitativ, din cauza stabilității mult mai mari a complecșilor amminici (și hidroxilici) ai cobaltului trivalent, în comparație cu complecșii analogi de Co(II). În astfel de medii, complecșii cobaltici sînt perfect stabili față de reacțiile de reducere inverse reacției (I), atîta timp cît în soluție nu este introdus un reducător puternic.

În soluții apoase conținînd numai săruri de amoniu ale acizilor tari (fără exces de amoniac), reacția (I) nu are loc sau are loc în proporție redusă. În astfel de medii, complecșii de Co(III) se pot obține din soluțiile de Co(II) doar dacă acestor soluții li se adaugă inițial amoniac și apoi se introduce acidul.

2. Cobaltul trivalent este coordinat numai octaedric (N.C. = 6). Cei trei liganzi posibili fiind NH_3, OH^- și H_2O, forma generală a complecșilor simpli (mononucleari) de Co(III) este:

$$[Co\,(NH_3)_i\,(OH)_j\,(H_2O)_k]^{3-j} \qquad (II)$$

unde i, j, k iau valori întregi între 0 și 6; cei trei indici numerici îndeplinesc condiția:

$$i + j + k = 6 \qquad (1)$$

astfel încît un complex poate fi caracterizat univoc printr-un cuplu de indici (i, j); astfel { 31 } reprezintă complexul cu $i = 3, j = 1$ și $k = 6-3-1=2$, sau $[Co(NH_3)_3\,OH\,(H_2O)_2]^{+2}$. Sarcina complexului poate varia între $+3$ și -3; ea depinde numai de numărul de grupe OH^- din sfera interioară, fiind posibili complecși cationici, anionici sau neutri.

3. Formarea de amidocomplecși, caracterizați prin prezența ligandului NH_2^-, nu a fost pusă în evidență pînă în prezent pentru amminele de cobalt trivalent, deși este binecunoscută pentru metalele platinice [4, 5, 6]. După Grinberg [3], constanta de echilibru al schimbului de ligand NH_2^-/OH^-:

$$[Me\,(NH_3)_i\,(NH_2)_{i'+1}\,(H_2O)_k\ \ (OH)_{k'}] + H_2O \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows [Me(NH_3)_i\,(NH_2)_{i'}\,(H_2O)_k\,(OH)_{k'+1}] + NH_3 \qquad (III)$$

este de 10^{-5} pentru complecșii octaedrici de Pt(IV) sau Rh(III), ceea ce ar fi un argument în favoarea formării unor cantități de amidocomplecși ai cobaltului trivalent, mai ales în cazul complecșilor cu i mare și j mic. Totuși, lipsa în cazul Co(III) a modificărilor caracteristice în spectrul UV al soluției (modificări legate de prezența grupei „amido") indică absența unor cantități importante de complecși cu liganzi NH_2^-, așa încît în continuare se postulează absența acestor complecși.

4. Pătrunderea în sfera interioară a unor liganzi anionici alții decît OH^- este total improbabilă în mediile de amoniac + săruri de amoniu. Chiar o analiză calitativă a condițiilor de obținere a acidocomplecșilor (complecși cu liganzi anionici) de Co(III) arată că aceștia nu se pot forma decît în medii puternic acide. Astfel, pentru anionul Cl^-, un studiu comparativ al constantelor de stabilitate a cloro-, ammino- și hidroxocomplecșilor pentru diferite elemente ne-a dus la valori de ordinul 10^9-10^{12} pentru constanta de echilibru al reacției:

$$[Co\,(III)\,(NH_3)_i\ (OH)_j\,(Cl)_{j'+1}\,(H_2O)_k] + OH^- \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows [Co\,(III)\,(NH_3)_i\,(OH)_{j+1}\,(Cl)_{j'}\,(H_2O)_k] + Cl^- \qquad (IV)$$

valorile inferioare fiind valabile pentru complecșii cu i mic și k mare, iar cele superioare pentru complecșii cu mult amoniac în sfera interioară.

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE PRIVIND CONSTANTELE DE ECHILIBRU AL TRANSFORMĂRILOR ÎNTRE COMPLECȘII OCTAEDRICI AMINOHIDROXOACVOCOBALTICI, ÎN SOLUȚIE APOASĂ

($P_w = -\log (H^+) \cdot (OH^-)$)

Nr.	i_1	j_1	i_2	j_2	$\lg K_{i_1 j_1 / i_2 j_2}$	Sursa	Condiții
1	0	0	1	0	7,3	[2]	30°C; mediu NH_4NO_3 2 mol/l; cobalt < 0,1 mol/l
2	0	0	2	0	14,0	[2]	idem
3	0	0	3	0	20,1	[2]	idem
4	0	0	4	0	25,7	[2]	idem
5	0	0	5	0	30,8	[2]	idem
6	0	0	6	0	35,21	[2]	idem
7	0	0	0	1	12,35	[12, 13]	23°C
8	0	0	0	1	13,3	[20]	25°C; 3M $NaClO_4$
9	2	0	2	1	$P_w - 3,4$	[3, 14]	15°C; extrapolat la tărie ionică nulă $\mu \to 0$
10	3	0	3	1	$P_w - 4,7$	[3, 14]	idem
11	4	0	4	1	$P_w - 5,2$	[14]	idem; complecși *trans*
12	4	0	4	1	$P_w - 5,21$	[3]	idem; complecși *trans*
13	4	0	4	1	$P_w - 5,3$	[15]	25°C; *trans*
14	4	0	4	1	8,0	[21]	25°C; 1M $NaNO_3$; *cis*
15	4	1	4	2	$P_w - 7,3$	[15]	25°C; *trans*
16	5	0	5	1	$P_w - 5,7$	[14]	15°C; $\mu \to 0$
17	5	0	5	1	$P_w - 5,69$	[3]	
18	5	0	5	1	7,4	[21]	25°C; 1M $NaNO_3$; *cis*

În consecință, pentru domeniul de pH realizabil în medii de amoniac și clorură de amoniu (pH $\geqslant 5$) se poate neglija pătrunderea anionului Cl^- în sfera interioară.

Aceeași concluzie este valabilă pentru toți anionii uzuali, a căror tendință de complexare a cobaltului este și mai mică decît pentru anionii Cl^-. Excepție face anionul NO_2^-, așa încît tratarea ulterioară se va referi la medii de NH_3/săruri de amoniu în care anionul nu este azotit.

5. Formarea de complecși polinucleari ai Co(III) poate complica cele descrise la punctul 2. În condițiile date poate avea loc formarea de punți μ-amino și de punți ol, ca în complecșii:

$$[(NH_3)_5Co \ldots . NH_2 \ldots . Co (NH_3)_5]^{5+} \qquad (V)$$

sau:

$$[(NH_3)_5Co \ldots . OH \ldots . Co(NH_3)_5]^{5+} \qquad (VI)$$

Astfel de complecși, care se obțin în general prin încălzirea complecșilor mononucleari solizi, nu au fost puși în evidență în soluție. Se menționează, totuși, factorii ce ar favoriza formarea acestora: medii puternic alcaline pentru μ-amino-complecși [3] și pH-uri intermediare pentru complecșii cu punți olice [7, 8]. În cazul ultimei categorii de complecși polinucleari se menționează că apariția lor este o primă etapă a hidrolizei cu formare de precipitate de hidroxizi, oxihidroxizi sau săruri bazice [9]. Desigur, mărirea concentrației globale a cobaltului va favoriza formarea de complecși polinucleari.

Lipsa oricăror informații despre constantele de formare a complecșilor polinucleari ne obligă să neglijăm existența acestora, excluzînd însă din domeniul tratat mediile puternic alcaline de amoniac și hidroxizi alcalini, care favorizează formarea complecșilor tip (V) și a complecșilor mononucleari amidici.

În consecință, în soluții apoase de amoniac—clorură de amoniu există numai Co(III), sub formă de complecși $\{ij\} - [Co (III) (NH_3)_i . (OH)_{jk} (H_2O)]_k$ — cu $i + j + k = 6$. Nu există interior alți liganzi acizi, nici complecși polinucleari. Valoarea pH-ului este limitată între 3 și 14 și se ține cont de precipitarea $Co (OH)_3$, iar anionul sării de amoniu este al oricărui acid anorganic, cu excepția acidului azotos.

II. Date experimentale pentru constantele de echilibru

Punînd reacțiile de transformare între complecși sub forma (în care nu se mai scriu moleculele de apă):

$$[Co(NH_3)_{i_1} (OH)_{j_1}] + (i_2 - i_1)NH_3 + (j_2 - j_1)OH^- \rightleftarrows \rightleftarrows [Co(NH_3)_{i_2} (OH)_{j_2}] \qquad (VII)$$

se pot găsi următoarele date în literatură (tabelul 1) pentru constantele concentraționale de schimb, definite ca:

$$K_{i_2\ j_2/i_1\ j_1} = \frac{c_{i_2\ j_2}}{c_{i_1\ j_1} \cdot b^{j_2-j_1} \cdot f^{i_2-i_1}} \qquad (2)$$

unde:

b este concentrația ionilor OH^-, mol/l;
f — concentrația NH_3 liber (dizolvat fizic), mol/l;
c_{ij} — concentrația complexului $Co(NH_3)_i(OH)_j(H_2O)_k$.

Datele lui Bjerrum [2] privind echilibrele între complecși fără grupe hidroxo (nr. 1 ÷ 6, în tabel) sînt considerate fundamentale, fiind reproduse de diferitele culegeri [10, 11, 12]. Mult mai reduse sînt informațiile privind echilibrele acidocomplecșilor cu liganzi OH^-.

Se observă că din tabel lipsesc complet datele pentru echilibrele a 15 complecși ({11} și — cu excepția lui {42} — toți complecșii cu $j \geqslant 2$) dintre cei 28 posibili. Datele se referă la temperaturi, concentrații și medii diferite. Pentru complecșii cu mai mulți izomeri nu există date care să permită stabilirea influenței constituției izomerilor asupra constantei de echilibru (excepție complexul {40}).

De aceea, autorii și-au propus stabilirea unei metode de evaluare a constantelor de stabilitate pentru complecșii micști (cu liganzi).

III. Relații între constantele de stabilitate a complecșilor cu trei liganzi

Procedeele de evaluare a acestor constante din constante moleculare, procedee plecînd fie de la modelul unor interacțiuni ionice (de exemplu modelul Kida [16]), fie de la interacțiunile ion—dipol (modelul Marcus — Eliezer [17]) nu dau rezultate satisfăcătoare la evaluarea constantelor de stabilitate, după cum arată Jörgensen [18]. Motivul constă în valorile foarte mari ale energiilor de formare a complecșilor din particulele constituente (ion central + liganzi) și în valorile relativ mici ale diferențelor acestor energii de formare.

Modelul propus de autori pentru constantele de stabilitate a complecșilor mononucleari cu mai mult de doi liganzi pleacă de la următoarele considerente:

1. Existența unei entropii de configurație, ducînd la apariția unui factor entropic $R\ln \frac{(\Sigma n)!}{\Pi(n!)}$; de exemplu, pentru complecșii cu trei liganzi diferiți, în număr de i, j și k:

$$S^{cf} = R\ln \frac{(i+j+k)!}{i!\ j!\ k!},$$

ceea ce duce la o contribuție:

$$L^{cf}_{ij} = (S^{cf}_{ij} - S^{cf}_{00}) \cdot \frac{2{,}303}{R} = \log \frac{(i+j+k)!}{i!\ j!\ k!} \qquad (3)$$

pentru logaritmul constantei de formare a complexului $\{i, j\}$ din complexul $\{00\}$ plus numărul corespunzător de liganzi din soluția apoasă. În relația (3) $L_{ij} = \log K_{ij}$, iar:

$$K_{ij} = \frac{c_{ij}}{c_{oo} \cdot c_i^i \cdot c_j^j} \qquad (4)$$

unde c_i, c_j, c_{oo}, c_{ij} sînt concentrațiile liganzilor i și j, complexului $\{00\}$ și, respectiv, complexului $\{i, j\}$.

2. Interacțiunea ligand—ion central („l-c") este redată printr-un termen proporțional cu numărul de liganzi de un anumit tip și dependent de natura ligandului; pentru contribuția L^{lc} a acestei interacțiuni la logaritmul constantei de stabilitate se obține:

$$L^{lc}_{ij} = (a_i + a_j j + a_k k) - a_k (i + j + k)$$

sau:

$$L^{lc}_{ij} = a_i i + a_j j - a_k (i + j). \qquad (5)$$

3. Interacțiunea dintre liganzi („1—1") este redată printr-o contribuție proporțională cu numerele de liganzi (cu ij, pentru interacțiunea dintre liganzi de tip diferit, sau cu i^2 pentru interacțiunea dintre liganzi de același tip) și depinzînd de natura ambilor liganzi:

$$L^{11} = (a_{ii}\, i^2 + a_{jj}\, j^2 + a_{kk}\, k^2 + a_{ij}\, ij + a_{jk}\, jk + a_{ki}\, ki) - a_{kk}\, (i + j + k)^2 \qquad (6)$$

Nu se ține cont de izomeria geometrică, însă constantele de tip a_{ii} sau a_{ij} reprezintă valori medii pentru diversele poziții reciproce posibile ale liganzilor.

4. Grupînd termenii L^{cf}, L^{lc} și L^{11} din relațiile (3), (5) și (6) și ținînd cont că $i + j + k = N_c$ — numărul de coordinație, se obține:

$$\log K_{ij} = \log \frac{6!}{i!\ j!\ (6-i-j)!} + \alpha \cdot i + \beta j + \gamma \cdot i^2 + \delta \cdot ij + \varepsilon \cdot j^2 \qquad (7)$$

unde:

$$\alpha = a_i - a_k + N_c\, a_{ki} - 2N_c\, a_{kk}$$
$$\beta = a_j - a_k + N_c\, a_{jk} - 2N_c\, a_{kk}$$
$$\gamma = a_{ii} - a_{ki} + a_{kk}$$
$$\delta = a_{ij} - a_{jk} - a_{ki} + 2a_{kk}$$
$$\varepsilon = a_{jj} - a_{jk} + a_{kk}$$

Existența unor relații de tip (7) pentru cazuri particulare rezultă indirect din datele lui Bjerrum [2] pentru circa 100 de complecși anorganici cu doi liganzi; el arată astfel că, în cazul complecșilor cu $j = 0$, logaritmii expresiilor $[K_{i0} \cdot i! \cdot (N_c - i)!]$ ale complecșilor cu valori i succesive prezintă diferențe de ordinul doi constante, ceea ce implică:

$$\log K_{i_0} = \log \frac{N_c!}{i!\ (N_c - i)!} + \alpha \cdot i + \gamma \cdot i^2 + C.$$

Prezența termenilor $\beta \cdot j$ și $\varepsilon \cdot j^2$ se poate deduce prin raționamente analoge. În fine, existența termenului δ_{ij} rezultă indirect din constatarea lui Bjerrum că diferențele de ordinul doi menționate iau valori ce se pot exprima ca o sumă de doi termeni — unul depinzînd numai de natura ligandului și altul numai de natura ionului central.

5. Constantele $\alpha \div \varepsilon$ urmează să fie determinate experimental. Pentru aceasta este nevoie să se dispună de cel puțin 5 constante de stabilitate a diferiților complecși $\{i, j\}$, dintre care cel puțin una referitoare la complecși ce conțin toate trei speciile de liganzi. Prezența unui număr suplimentar de constante poate servi la verificarea valabilității modelului propus.

În absența datelor experimentale nu se poate aprecia decît semnul constantelor α, β (pozitive, dacă liganzii de tip i și j sînt mai puternic legați decît ligandul k). Constantele γ, δ, ε ale termenilor de ordinul doi sînt negative (din cauza repulsiei reciproce a liganzilor) și mult mai mici — de regulă — decît cele ale termenilor de ordinul întîi. Este de prevăzut că, aproximativ:

$$\delta \cong \gamma + \varepsilon \qquad (8)$$

6. Valorile K_{ij} referitoare la diferite condiții experimentale, diferind prin temperatură, natura mediului și concentrație, trebuie reduse la condiții-standard, de exemplu la 25°C și la tărie ionică nulă (alegerea diluției infinite ca stare standard prezintă avantajul independenței față de natura electroliților prezenți).

IV. Evaluarea constantelor de stabilitate pentru complecșii octaedrici amminohidroxoacvocobaltici

1. *Corecția de temperatură*

Date experimentale despre variația cu temperatura a poziției echilibrelor de compensare ale Co(III) cu H_2O, NH_3 și OH^- sînt puține. De aceea, trebuie să se recurgă la o tratare termodinamică, implicînd invarianța cu temperatura a ental-

piei şi a entropiei neconfiguraţionale de stabilitate, ΔH_{ij} şi ΔS_{ij}, definite prin:

$$\Delta H_{ij} = RT^2 \frac{d \ln K_{ij}}{dT} \tag{9a}$$

$$\Delta S_{ij} = \frac{\Delta H_{ij} - \Delta G_{ij}}{T} \tag{9b}$$

unde:

$$\Delta G_{ij} = -RT\left[\ln K_{ij} + (i+j)\ln\frac{1000}{M_{H_2O}} - \ln\frac{6!}{i!\,j!\,k!}\right] \tag{9c}$$

în care $M_{H_2O} = 18{,}01$, termenul în $\ln (6!/i!j!k!)$ reprezentînd corecţia configuraţională, iar termenul în $(i+j)\ln(1000/M_{H_2O})$ introducînd corecţia pentru omiterea concentraţiei apei (concentraţie egală, în soluţii diluate, cu 1000/18,0=55,5) în membrul drept al relaţiei (4).

Se presupune că fiecare din mărimile termodinamice variază cu compoziţia complexului după o lege pătratică, asemănătoare relaţiei (7) pentru $\log K_{ij}$:

$$\Delta G_{ij} = \alpha_G \cdot i + \beta_G \cdot j + \gamma_G \cdot i^2 + \delta_G \cdot ij + \varepsilon_G \cdot j^2 \tag{10a}$$

$$\Delta H_{ij} = \alpha_H \cdot i + \beta_H \cdot j + \gamma_H \cdot i^2 + \delta_H \cdot ij + \varepsilon_H \cdot j^2 \tag{10b}$$

$$\Delta S_{ij} = \alpha_S \cdot i + \beta_S \cdot j + \gamma_S \cdot i^2 + \delta_S \cdot ij + \varepsilon_S \cdot j^2 \tag{10c}$$

În relaţiile (10b) şi (10c) coeficienţii $\alpha \div \varepsilon$ se presupun independenţi de temperatură; atunci coeficienţii analogi din relaţia (10a) vor depinde liniar de temperatură, conform relaţiei:

$$\alpha_G = \alpha_H - T \cdot \alpha_S$$

şi a unor relaţii analoge pentru $\beta_G \div \varepsilon_G$. Întrucît datele experimentale se referă la temperaturi în jur de 25°C, coeficienţii din (10a) sînt legaţi de cei din (10b) şi (10c) prin relaţii de tip:

$$\alpha_H = \alpha_G + 298\,\alpha_S \tag{11}$$

(cu relaţii analoge pentru $\beta_H \div \beta_S$).

Un calcul preliminar fără corecţii de temperatură, bazat pe corelarea datelor din tabelul 1 şi pe definiţia (9c), duce la următoarele valori pentru coeficienţii din (10a):

$$\alpha_G = -11{,}05;\ \beta_G = -18{,}74;\ \gamma_G = 0{,}19;\ \delta_G = 0{,}68;\ \varepsilon_G = 1{,}36 \tag{12}$$

cu valorile exprimate în kcal/mol.

Pentru efectele termice de formare ΔH există informaţii privind coeficienţii de temperatură a două transformări: {50} → {51} şi {40} → {41}.

Pentru prima dintre ele, Bjerrum [2] găseşte $\Delta H = -3{,}06$ kcal sau (întrucît $\Delta H = \Delta H_{51} - \Delta H_{50}$):

$$-3{,}06 = \delta_H(5-5) + \beta_H(1-0) + \gamma_H(5^2-5^2) + \delta_H(5.1-5.0) + \varepsilon_H(1^2-0^2)$$

de unde:

$$\beta_H + 5\delta_H + \varepsilon_H = -3{,}06 \tag{13a}$$

Pentru a doua transformare, datele din literatură sînt contradictorii, ΔH luînd valorile −0,16 la Brönsted şi Folkwartz [14], −5,42 la Lamb şi Damon [15] şi −4,57 la Bjerrum [2]; cu o valoare medie de −3,38kcal se obţine analog:

$$\beta_H + 4\,\delta_H + \varepsilon_H = -3{,}38 \tag{13b}$$

O altă relaţie între coeficienţii din expresia (10b) se obţine din datele din literatură asupra entropiilor cristalelor hidraţilor şi a hidroxidului de cobalt. Se arată că în cristalohidraţi contribuţia entropică a unei molecule de apă este relativ constantă, nedepinzînd de natura cristalului sau de numărul de molecule de apă [22], şi anume $s^s_w = 10{,}2$ cal/mol grd. H_2O. Pe de altă parte, din entropiile standard ale cobaltului şi hidroxidului cobaltic (Krestovnikov [23]): $S^0_{298}(Co) = 7{,}18$ şi $S^0_{298}(Co(OH)_3) = 20$ cal/mol, grd. se poate obţine o valoare analogă a contribuţiei entropice a grupei OH^- pentru o valoare medie $j = 3$:

$$s^s_0 = \frac{20 - 7{,}18}{3} = 4{,}27 \text{ cal/moli. grd.}$$

Pentru H_2O lichidă şi OH^- în soluţii apoase diluate, entropiile-standard tabelate [24] sînt 16,72, respectiv 2,49 cal/mol grd. Ultima valoare trebuie în realitate corectată, ea fiind obţinută din efectul entropic al reacţiei $OH^- + H^+ \rightleftarrows H_2O$ şi din valoarea 16,72 pentru $S^0_{298}(H_2O\ l.)$, cu presupunerea că entropia ionului H^+ este zero; în realitate, entropia acestuia este mult mai mică (după [24]: −5,0 cal/mol grd.), aşa încît în realitate: $s^1_w = 16{,}72$ iar $s^1_0 = -(-5{,}0) + 2{,}49 = 7{,}49$ cal/mol grd.

Astfel, la înlocuirea a trei grupe H_2O cu trei grupe OH^- în cristal, efectul entropic este:

$$\Delta S = s^s_0 - s^1_0 + s^1_w - s^s_w = 4{,}27 - 7{,}49 + 16{,}72 - 10{,}2 = +3{,}30 \text{ cal/mol grd.}$$

Presupunînd că diferenţa entropiilor complecşilor cu H_2O şi OH^- este aceeaşi cu a cristalelor respective, se obţine pentru transformarea {00} → {03}:

$$\Delta S_{03} = \Delta j \cdot \Delta S = 3 \cdot 3{,}30 = 9{,}90 \text{ cal/mol grd;}$$

dar, utilizînd relaţia (10c):

$$\Delta S_{03} = S_{03} - S_{00} = (3-0)\cdot\beta_s + (3^2-0^2)\,\varepsilon_s = 3\,\beta_s + 9\,\varepsilon_s,$$

de unde:

$$\beta_s + 3\cdot\varepsilon_s = 3{,}30 \text{ cal/mol grd.}$$

Însumînd relaţia (11) scrisă succesiv pentru β_H şi pentru $3\,\varepsilon_H$, se obţine:

$$\beta_H + 3\varepsilon_H = \beta G + 3\varepsilon_G + 298\ (\beta_S + 3\varepsilon_S)$$

sau, înlocuind cu suma $\beta_s + 3\varepsilon_s$ calculată şi cu valorile β_G, ε_G din relaţia (12), şi exprimînd în kcal:

$$\beta_H + 3\varepsilon_H = -18{,}74 + 3.1{,}36 + 0{,}298\cdot 3{,}30$$

sau:

$$\beta_H + 3\,\varepsilon_H = -13{,}68 \tag{13c}$$

Rezolvînd sistemul de ecuaţii (13a, b, c), se obţine:

$$\beta_H = -0{,}15;\ \delta_H = +0{,}32 \text{ şi } \varepsilon_H = -4{,}51 \text{ kcal/mol.} \tag{14}$$

Informaţii despre coeficientul γ_H se obţin din următoarele considerente:

— Vasiliev [25] arată că, la schimbul de liganzi neutri, efectul termic al transformărilor succesive nu depinde de gradul de schimb. Cum la schimbul $\{i, 0\} \rightarrow \{i+1, 0\}$ efectul termic va fi $\Delta H_{i+1,0} - \Delta H_0 = \alpha_H + (2i+1)\cdot\gamma_H$, invarianţa cu i a acestui efect indică:

$$\gamma_H = 0 \tag{15}$$

Pentru a obţine α_H se poate pleca de la constatarea lui Yatzimirskiy [26] că, pentru complecşi ai metalelor tranziţionale cu liganzi neutri, ΔS depinde în măsură redusă de natura ionului central şi creşte cu 1÷2 unităţi entropice la creşterea sarcinii ionului central cu o unitate.

Astfel, pentru complecşii octaedrici ai Co^{2+} şi Ni^{2+} cu amoniacul, din datele prezentate de Bjerrum [2] pentru $\log \widetilde{K}_i$ şi $d\log \widetilde{K}_i/dT$ (unde $\widetilde{K}$ este valoarea medie a constantei de echilibru la tranziţia $\{i, 0\} \rightarrow \{i+1, 0\}$):
$\log \widetilde{K} = 0{,}852$ şi $d\log \widetilde{K}/d\widetilde{T} = -5\cdot 10^{-3}$, pentru Co^{2+} $\log \widetilde{K} = 1{,}456$ şi $d\log \widetilde{K}/dT = -7{,}5\cdot 10^{-3}$ pentru Ni^{2+}, se poate calcula α_S pentru Co^{2+} şi Ni^{2+}. De exemplu, pentru Co^{2+}:

$\log K_{60} = 0{,}852\cdot 6 = 5{,}11$, de unde, cu relaţia (9c):

$\Delta G_{60} = -2{,}303\cdot 298\cdot 1{,}987\,(5{,}11 + 6\log 55{,}5)$ sau, în kcal:

$$\Delta G_{60} = -20{,}64.$$

Folosind relaţiile (9a) şi (9b) rezultă:

$$\Delta H_{60} = (6-0)\cdot 2{,}303\cdot 1{,}987\cdot 298^2 \frac{\mathrm{d}\log \widetilde{K}}{\mathrm{d}T} = -12{,}40 \text{ kcal},$$

$$\Delta S_{60} = \frac{-12{,}40 + 20{,}64}{0{,}298\cdot 6} = 4{,}61 \text{ kcal/grd}.$$

Analog se obţine pentru Ni^{2+}: $\Delta G_{60} = -25{,}27$ kcal; $\Delta H_{60} = -18{,}60$ kcal; $\Delta S_{60} = 6{,}67$ cal/grd.

Pentru creşterea cu o unitate a numărului de molecule de amoniac din sfera internă, rezultă astfel:

$$\Delta \widetilde{S}_i = \frac{\Delta S_{60}}{6} = 0{,}80 \text{ cal/grd. pentru } Co^{2+} \text{ şi } 1{,}11 \text{ cal/grd. pentru } Ni^{2+}.$$

Valorile ΔS mici şi apropiate confirmă constatarea lui Yatzimirskiy, astfel încît se poate admite pentru Co^{3+} o valoare $\Delta \widetilde{S}_i$ ceva mai mare decît la ionii Co^{2+} şi Ni^{2+}, respectiv 1,25 cal/grd. Trecînd apoi la coeficienţii daţi de relaţia (10 c):

$$\frac{6\alpha_S + 36\,\gamma_S}{6} = 1{,}25 \text{ sau } \alpha_S + 6\gamma_S = 1{,}25$$

de unde, trecînd la coeficienţii din (10b) şi înlocuind α_G, γ_G din (12):

$$\alpha_H + 6\gamma_H = \alpha_G + 6\gamma_G + 298\,(\alpha_S + 6\gamma_S)$$

sau, în kcal/mol: $\alpha_H + 6\gamma_H = -11{,}05 + 6\cdot 1{,}36 + 0{,}298\cdot 1{,}25$ de unde, întrucît conform relaţiei (15), γ_H este nul:

$$\alpha_H = -2{,}48 \text{ kcal/mol} \qquad (16)$$

Relaţiile (13a, b, c), (15) şi (16) duc la concretizarea expresiei (10b) pentru ΔH_{ij} sub forma:

$$\Delta H_{ij} = -2{,}48i - 0{,}15j + 0{,}32_{ij} - 4{,}51j^2$$

şi, trecînd la variaţia cu temperatura a constantei de stabilitate prin intermediul relaţiei (9a), rezultă:

$$\log K_{ij}(298) = \log K_{ij}(\mathrm{t}) - 10^{-3}\,(25 - \mathrm{t})\cdot[6{,}1i + 0{,}37j - 0{,}787ij + 11{,}09j^2] \qquad (17)$$

2. *Corecţii pentru tăria ionică şi compoziţia soluţiei*

Plecînd de la teoria lui Debye şi Hückel, corectată de Guggenheim [27], coeficienţii de activitate în soluţii apoase, la 25°C, ai componentului „*i*" al soluţiei sînt daţi de relaţia:

$$\log f_i = -0{,}51\cdot z_i^2\sqrt{\mu} + |z_i|\cdot\sum_{j=i}^{N} A_i^j\cdot\mu \qquad (18)$$

unde însumarea se face pentru ionii de acelaşi semn, z_i este sarcina ionică, iar μ — tăria ionică. Relaţia (18) prevede $f_i = 1$ pentru molecule neutre, ceea ce corespunde numai aproximativ realităţii, în sensul că acestea au coeficienţi de activitate mult mai apropiaţi de unitate decît f_i pentru ioni.

Despre coeficienţii A_i^j nu există informaţii sistematice; în orice caz, ei depind mai ales de natura ionului *i* (ionul „influenţat", al cărui coeficient de activitate se calculează) şi în mai mică măsură de natura ionului *j* (ionul „influent"); A_i^j creşte odată cu creşterea dimensiunilor (de fapt, creşterea polarizabilităţii) ionului *i* şi cu scăderea dimensiunilor (de fapt scăderea forţei polarizante) ionului *j*. Aceste observaţii [28] vor servi la evaluarea unora dintre coeficienţii A_i^j pentru care nu există date experimentale. Astfel:

a. Pentru constanta concentraţională de echilibru al reacţiei:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ \qquad \text{VIII}$$

Bjerrum [2] indică o dependenţă de tăria ionică de tip:

$$\log K = C - 0{,}125\,\mu \qquad (19)$$

în mediu de azotat de amoniu. Adoptînd relaţia (18) pentru coeficienţii de activitate, relaţia (19) echivalează cu:

$$A_{H^+}^{NH_4^+} - A_{NH_4^+}^{NH_4^+} = 0{,}125 \qquad (20)$$

sau, întrucît în soluţii de săruri ale metalelor alcaline se găseşte, de obicei $A_{Na}^{Na} = 0{,}1$, putem adopta pe baza dimensiunilor ceva mai mari ale ionului NH_4^+: $A_{NH_4^+}^{NH_4^+} = 0{,}125$, de unde, conform relaţiei (20):

$$A_{H^+}^{NH_4^+} = 0{,}250 \qquad (21)$$

b. Pentru reacţia: $\{40\} \rightleftarrows H^+ + \{41\}$ Brönsted şi Volqwartz [29] găsesc, în mediu de săruri de amoniu:

$$\log K = C - 2\sqrt{\mu} + \mu$$

de unde, introducînd expresii de tip (18) pentru $f_{41}^{NH_4^+}$, $f_{40}^{NH_4^+}$ şi $f_{H^+}^{NH_4^+}$:

$$2A_{41}^{NH_4^+} + A_{H^+}^{NH_4^+} - 3A_{40}^{NH_4^+} = -1$$

sau, ţinînd cont de relaţia (21):

$$3A_{40}^{NH_4^+} - 2A_{41}^{NH_4^+} = 1{,}25 \qquad (22)$$

c. Pentru reacţii de tip $\{i, o\} + NH_3 \rightleftarrows \{i+1, o\} + H_2O$ Bjerrum [2] găseşte dependenţa de tăria ionică, în mediu de săruri de amoniu, de forma:

$$\log K = C + 0{,}18\cdot\mu$$

de unde, cu relaţia (18):

$$A_{i+1,0}^{NH_4^+} - A_{i,0}^{NH_4^+} = 0{,}06 \qquad (23)$$

d. Se poate admite că, în primă aproximaţie, coeficienţii termenului proporţional cu tăria ionică din logaritmul coeficientului de activitate al diverşilor complecşi, $A_{ij}^{NH_4^+}$, variază liniar cu numărul de liganzi de fiecare speţă:

$$A_{ij}^{NH_4^+} = m + ni + pq \qquad (24)$$

Pentru găsirea valorilor *m*, *n*, *p* se utilizează relaţiile (22), (23) şi presupunerea — justificată de numărul de protoni din jurul atomului electronegativ central şi de polarizabilitatea descrescîndă a liganzilor NH_3, H_2O, OH^- — că diferenţa de creştere a coeficientului *A* provocată de înlocuirea NH_3 cu H_2O este egală cu diferenţa similară produsă de înlocuirea H_2O cu OH^-, ceea ce echivalează cu:

$$p = -n \qquad (25a)$$

Exprimînd în relaţiile (22) şi (23) mărimile $A_{ij}^{NH_4^+}$ în funcţie de coeficienţii *m*, *n* şi *p* din relaţia (24), rezultă:

$$m + 4n - 2p = 1{,}25 \qquad (25b)$$

şi respectiv:

$$n = 0{,}06 \qquad (25c)$$

Sistemul (25a, b, c) duce la: $m = 0{,}89$; $n = 0{,}06 = -p$, sau, după înlocuire în (24):

$$A_{ij}^{NH_4^+} = 0{,}89 + 0{,}06\,(i - j) \qquad (26)$$

Tabelul 2

COEFICIENȚI NUMERICI A_X^Y AI TERMENULUI PROPORȚIONAL CU TĂRIA IONICĂ ȘI CU SARCINA IONULUI INFLUENȚAT *i*, ÎN EXPRESIA (18), PENTRU COEFICIENȚII DE ACTIVITATE ÎN SOLUȚII APOASE LA 25°C.

Ion influent, *Y* / Ion influențat, *X*	Na^+	NH_4^+	NO_3^-	ClO_4^-	Obs.
Na^+	0,1				
NH_4^+		0,125			
H^+		0,25			
$[Co(NH_3)_i(OH)_jH_2O_{6-i-j}]^{-j}$	$1,07 + 0,07\,(i-j)$	$0,89 + 0,06\,(i-j)$			$j \leqslant 3$
OH^-			0,2	0,1	

Pentru determinările 8, 14 și 18 din tabelul 1 este necesară evaluarea f_{ij}^{Na}.

Se va admite că, din cauza dimensiunilor mai mici ale ionului Na^+:

$$A_{ij}^{Na^+} = 1,2\ A_{ij}^{NH_4^+}$$

sau:

$$A_{ij}^{Na^+} = 1,07 + 0,07\ (i-j) \qquad (27)$$

În sfîrșit, pentru coeficienții $f_{OH^-}^{NO_3^-}$ și $f_{OH^-}^{ClO_4^-}$ necesari în determinările 14, 18 și, respectiv, 8 din tabelul 1, se poate admite, din considerente legate de dimensiunile și polarizabilitatea ionilor OH^-, NO_3^- și ClO_4^-:

$$A_{OH}^{NO_3^-} = 0,2;\quad A_{OH^-}^{ClO_4^-} = 0,1 \qquad (28)$$

Valorile obținute pentru coeficienții A_X^Y sînt prezentate în tabelul 2.

3. *Determinarea coeficienților dependenței pătratice a constantei de stabilitate de numărul și tipul liganzilor*

Notînd cu L_{ij} partea neconfigurațională a constantei de stabilitate K_{ij} definită de relația (4), corectată pentru 25°C și tărie ionică nulă, rezultă din datele experimentale:

$$L_{ij} = \log K_{exp} - L_{ij}^{cf} - L_{ij}^{t} - L_{ij}^{n} \qquad (29)$$

în care L_{ij}^{cf}, L_{ij}^{t} și L_{ij}^{n} reprezintă corecțiile de configurație (relația 3), temperatură (termenul al doilea din membrul drept al relației 17), respectiv neidealitate, ultima corecție fiind dată de expresia:

$$L_{ij}^{n} = \log \gamma_{ij} - i \log \gamma_{OH^-} - j \log \gamma_{NH_3} + \\ + i(+j) \log \gamma_{H_2O} - \lg \mu_{00} \qquad (30)$$

unde coeficienții de activitate γ se calculează conform paragrafului IV.1. Efectuînd aceste calcule, se obțin relații între coeficienții numerici α, β, γ, δ și ε; relațiile sînt de tipul:

$$C_1\alpha + C_2\beta + C_3\gamma + C_4\delta + C_5\varepsilon = C_6 \qquad (31)$$

unde, pentru o transformare $\{i_a, j_a\} \rightarrow \{i_b, j_b\}$, coeficienții $C_1 \div C_6$ reprezintă:

$$C_1 = i_b - i_a;\ C_2 = j_b - j_a;\ C_3 = i_b^2 - i_a^2;\ C_4 = i_b j_b - i_a j_a;$$

$$C_5 = j_b^2 - j_a^2;\ C_6 = L_{i_b\, j_b} - L_{i_a\, j_a} \qquad (32)$$

unde L_{ij} se calculează cu relația (29) din valorile experimentale $\log K$ prezentate în tabelul 1.

Coeficienții numerici ai relațiilor de tip (31) astfel obținuți se prezintă în tabelul 3.

Mediile din tabel sînt aritmetice. Pentru valoarea medie $L_{41} \rightarrow L_{40}$ s-a efectuat întîi o mediere aritmetică a rezultatelor determinărilor 11, 12 și 13 referitoare la forma *trans*, obținîndu-se valoarea 8,636, pe cînd pentru forma *cis* corespunde $C_6 = 6,378$. Plecînd de la ideea că formele *cis* {40} și *trans* {40}, ambele lipsite de liganzi ionici, sînt într-un echilibru determinat numai de factori configurațional, și deci că se găsesc în amestecul de echilibru în proporție de 9:6, se calculează media:

$$C_6 = \log \frac{6\ \text{antilog}\ (trans) + 9\ \text{antilog}\ (cis)}{6+9} = \\ = \log \frac{6 \cdot 10^{8,636} + 9 \cdot 10^{6,378}}{6+9} = 8,244.$$

Pentru determinările 8, 14 și 18, calculul pentru C_6 s-a efectuat pe două căi (din $(\log K_6)_{exp}$ din tabelul 1, respectiv din $[P_w - (\log K_6)_{exp}]$, cu corecții de neidealitate pentru disocierile acide $\{i, j\} \rightarrow H^+ + \}i, j+1\}$), mediind apoi cu ponderi egale.

Calcularea constantelor α, β, γ, δ, ε ale ecuației (31) din cele 12 serii de valori $C_1 \div C_6$ prezentate în tabelul 3 se efectuează în trei grupe:

— grupa 1 — seriile $1 \div 6$ — permițînd determinarea constantelor α și γ;

— grupa 2 — seriile $7 \div 11$ — permițînd determinarea constantei δ și a sumei $(\beta + \varepsilon)$;

— grupa 3 — seria 12, utilizată împreună cu valorile δ și $(\beta + \varepsilon)$ obținute din grupa a doua, permite determinarea separată a constantelor β și ε.

Din grupa 1 se obțin prin metoda celor mai mici pătrate:

$$\alpha = 6,357 \text{ și } \gamma = -0,135$$

Din grupa 2 rezultă analog: $\beta + \varepsilon = 11,581$ și $\delta = -0,790$. În fine, din seria 12 rezultă: $\varepsilon = -0,711$, de unde: $\beta = 12,292$.

În ultima coloană a tabelului 3 sînt indicate erorile valorilor constantei C_6. Se observă că erorile coeficienților implicînd schimbul de liganzi neutri (NH_3/H_2O) sînt foarte mici (în medie 0,014 unități logaritmice), pe cînd la schimbul acestora cu ligandul ionic OH^- abaterile de la relația (4) sînt mult mai mari (în medie 0,122 unități logaritmice). Sîntem de părere că eroarea de la schimbul de ligand OH^- nu se datorește neadecvării relației (4), ci impreciziei datelor experimentale. Într-adevăr, eroarea medie pătratică a valorilor medii C_6 pentru seria 10 (determinările 11, 12, 13), respectiv seria 11, este de 0,12, respectiv 0,69 unități logaritmice.

Tabelul 3

CALCULUL CONSTANTELOR α, β, γ, δ, ε DIN EXPRESIA (4) PENTRU LOGARITMUL CONSTANTEI DE STABILITATE, REDUSE LA 25°C ŞI TĂRIE IONICĂ NULĂ

Seria	Complex		C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	Det. nr.	C_6 exp.	$\bar{C}_6$ exp.	C_6 calc.	Eroare logaritmică
	iniţial	final										
1	00	10	1	0	1	0	0	1	6,192	6,192	6,192	0
2	00	20	2	0	4	0	0	2	12,165	12,165	12,158	−0,007
3	00	30	3	0	9	0	0	3	17,810	17,810	17,824	+0,014
4	00	40	4	0	16	0	0	4	23,206	23,206	23,220	+0,014
5	00	50	5	0	25	0	0	5	28,374	28,374	28,346	−0,028
6	00	60	6	0	36	0	0	6	33,2333	33,233	32,242	+0,009
7	00	01	0	1	0	0	1	7	11,549	11,522	11,581	+0,059
								8	11,467			
8	20	21	0	1	0	2	1	9	10,244	10,244	10,001	−0,243
9	30	31	0	1	0	3	1	10	9,079	9,079	9,211	+0,132
10	40	41	0	1	0	4	1	11	8,761	8,244	8,421	+0,177
								12	8,751			
								13	8,396			
								14	6,607			
11	50	51	0	1	0	5	1	16	8,570	7,752	7,631	−0,121
								17	8,307			
								18	6,378			
12	40	42	0	1	0	4	3	15	6,998	6,998	6,998	0

4. *Constantele de stabilitate a complecşilor* Co(III)—NH_3—H_2O—OH^-, *la* 25°C *şi tărie ionică nulă*

Introducînd în relaţia (7) valorile constantelor α, β, γ, δ, ε determinate la punctul 3, se obţine:

$$\log K_{ij} = \log \frac{6!}{i!\, j!\, (6-j)!} + 6{,}357i + 12{,}292j - (0{,}135i^2 + 0{,}790\, ij + 0{,}711\, j^2) \qquad (33)$$

expresie valabilă pentru complecşi octaedrici acvoaminohidroxocobaltici mononucleari, la 25°C şi tărie ionică nulă. Valorile experimentale $\alpha \div \varepsilon$ satisfac considerentele ce stau la baza modelului propus: valori mari pozitive pentru constantele termenilor liniari (α, β), valori mici negative pentru constantele termenilor pătratici (γ, δ, ε) reflectînd interacţiunea ligand—ligand. În cadrul fiecărei grupe de constante se pot stabili de asemenea corelări cu natura ligandului: $\beta > \alpha$, $|\varepsilon| \gg \gamma$, $\delta \cong \gamma + \varepsilon$, conform prevederilor modelului.

Cu ajutorul relaţiei (33) se pot calcula constantele de stabilitate ale celor 14 complecşi care nu au fost studiaţi experimental ({20}, {21}, {22}, {23}, {30}, {31}, {32}, {33}, {40}, {41}, {42}, {50}, {51}, {60}). Valorile obţinute sînt prezentate în tabelul 4.

Se observă că toţi complecşii menţionaţi sînt stabili faţă de reacţiile de disproporţionare a numărului de liganzi NH_3, OH^- sau H_2O. Tendinţa de disproporţionare este minimă pentru schimbul apă — oxidril şi relativ importantă pentru celelalte două tipuri de disproporţionare.

Tabelul 4

CONSTANTE DE STABILITATE LA 25°C ŞI TĂRIE IONICĂ NULĂ A COMPLECŞILOR DE TIP $[Co(III)(NH_3)_i(OH)_j(H_2O)_{6-i-j}]$, $\log K_{ij}$, ÎN FUNCŢIE DE i ŞI j

j \ i	0	1	2	3	4	5	6
0	0	7,000	13,350	19,157	24,444	29,188	33,282
1	12,359	18,490	23,953	28,845	33,166	36,819	
2	22,916	28,160	32,708	36,634	39,864		
3	31,778	36,107	39,689	42,524			
4	38,968	42,331	44,822				
5	44,463	46,735					
6	48,156						

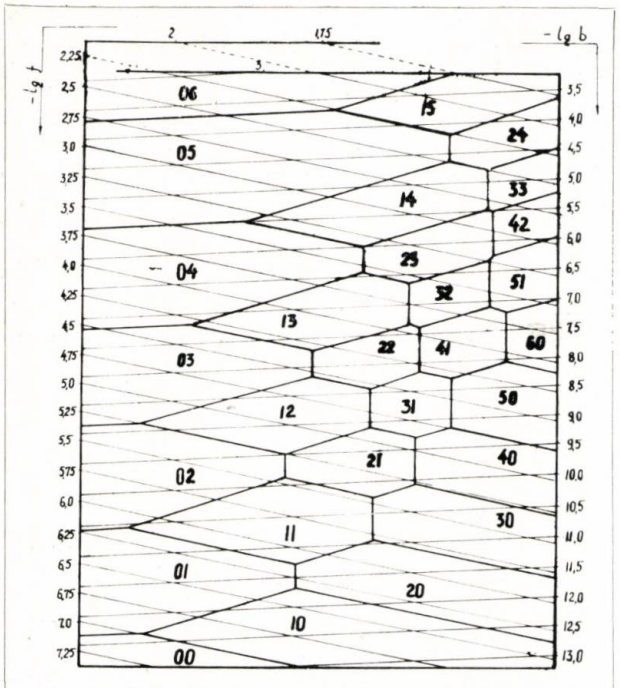


Fig. 1. Diagrama de dominanţă a complecşilor $\{i, j\}$ de tip $[Co(III)\ (NH_3)_i\ (OH^-)_j\ (H_2O)_{6-i-j}]$, în funcţie de concentraţiile liganzilor f (concentraţia amoniacului dizolvat neionogen, mol/l) şi b (concentraţia ionilor OH^-, mol/l), la 25°C şi tărie ionică nulă.

V. Proporţia concentraţiilor diferiţilor complecşi la echilibru

Ţinînd cont de relaţia (4), care defineşte constantele de echilibru, şi efectuînd un bilanţ al cobaltului, se poate obţine o relaţie pentru proporţia x_{ij} de cobalt aflat sub formă de complex $\{ij\}$:

$$x_{ij} = \frac{K_{ij} \cdot f^i \cdot b^j}{\sigma_0} \tag{34}$$

unde valorile K_{ij} se iau din tabelul 4. Relaţii analoge permit determinarea numerelor medii $\bar{i}$, $\bar{k}$, respectiv $\bar{j}$ de molecule de amoniac, apă sau ioni OH^-, legate de ionul central:

$$\bar{i} = \frac{\sigma_i}{\sigma_0} \quad ; \quad \bar{j} = \frac{\sigma_j}{\sigma_0} \quad ; \quad \bar{k} = \frac{\sigma_k}{\sigma_0} \tag{35}$$

În relaţiile (34) şi (35) σ_0, σ_j, σ_i, σ_k reprezintă următoarele sume duble:

$$\sigma_0 = \sum_{i=0}^{6} \sum_{j=0}^{6} K_{ij}\, f^i\, b^j \tag{36a}$$

$$\sigma_i = \sum_{i=0}^{6} \sum_{j=6}^{6} i\, K_{ij}\, f^i\, b^j \tag{36b}$$

$$\sigma_j = \sum_{i=0}^{6} \sum_{j=0}^{6} j\, K_{ij}\, f^i\, b^j \tag{36c}$$

$$\sigma_k = \sum_{i=0}^{6} \sum_{j=0}^{6} k\, K_{ij}\, f^i\, b^j = 6\, \sigma_0 - \sigma_i - \sigma_j \tag{36d}$$

Cu ajutorul relaţiei (34) se pot calcula şi „cîmpurile de dominanţă" a diferiţilor complecşi — domeniile perechilor de valori ale concentraţiilor b şi f ale liganzilor, în care unul dintre complecşi se află într-o proporţie mai mare decît fiecare dintre ceilalţi; pentru un cuplu de valori (b, f) date este dominant complexul cu $i = i^\star$, $j = j^\star$, $i^\star$ şi $j^\star$ îndeplinind pentru orice valoare i şi j condiţiile:

$$\frac{K_{i^\star j^\star}}{K_{ij}} \cdot f^{i^\star - i} \cdot b^{j^\star - j} \geqslant 1,\ i = 0 \div 6,\ j = 0 \div 6 - i \tag{37}$$

Rezolvarea a 27 inegalităţi tip (37) pentru fiecare complex permite construirea „diagramei de dominanţă" introduse de Marcus [30]. Diagrama de dominanţă este reprezentată în figura 1 în coordonate oblice, din cauza necesităţii de a evidenţia cîmpurile complecşilor „centrali".

Chiar în punctul în care proporţia unui complex este maximă, valoarea acestei proporţii nu atinge 50% decît pentru complecşii cu $i = 0$ sau $k = 0$.

Coordonatele $f^\star$ şi $b^\star$ ale punctului în care proporţia de complex cu $i = i^\star$ şi $j = j^\star$ este maximă se obţin rezolvînd concomitent ecuaţiile:

$$\bar{i}(f^\star, b^\star) = i^\star \tag{38a}$$

$$\bar{j}(f^\star, b^\star) = j^\star \tag{38b}$$

Diagrama de dominanţă arată că schimbul de liganzi între complex şi soluţie decurge adesea în cascadă, prin înlocuirea nu a unui singur ligand din sfera interioară, ci a doi sau chiar a trei liganzi. Schimbul OH^-/H_2O nu se poate efectua direct, ci numai dacă în complex nu există amoniac; în caz contrar, acest schimb se efectuează prin intermediul unei succesiuni de două schimburi OH^-/NH_3 şi NH_3/H_2O (de exemplu din domeniul 31 nu se ajunge direct în domeniul 32, ci prin intermediul complecşilor 22 sau 41).

VI. Discuţie

Modelul prezentat la punctele II ÷ V permite calcularea concentraţiilor diferiţilor complecşi octaedrici de Co(III) avînd ca liganzi NH_3, H_2O şi OH^-, în medii conţinînd apă, amoniac şi acid sau bază. Se impun, însă, următoarele consideraţii suplimentare referitoare la această manieră de calcul:

1. Procedeul descris poate indica concentraţiile liganzilor (b, f) la care proporţia x_{ij} a unui anumit complex este maximă; pentru a afla însă concentraţia c_{ij} maximă a unui complex trebuie să se ţină seama de produsele de solubilitate. În medii conţinînd numai cationi şi anioni uzuali (NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, cationi alcalini), condiţia limitativă o constituie, în general, precipitarea hidroxidului cobaltic.

Pentru un efect termic al dizolvării evaluat la −8 kcal/mol şi cu valoarea solubilităţii de 3,2 g $Co(OH)_3$/1 la 18°C [24] rezultă o molaritate $A_{(s)} = 3 \cdot 10^{-2}$ mol (Co total)/1, la 25°C, în soluţie saturată. Din bilanţul de sarcină $\sum_{j=0}^{6} (c_{0j})_s \cdot (3 - j) + \frac{p}{b_s} - b_s = 0$ şi utilizînd relaţia (34) pentru proporţiile complecşilor, în care valorile K_{ij} sînt date de tabelul 4, se obţine pentru b în soluţie saturată: $\lg b_{(s)} = -7{,}965$ de unde, cu relaţia (36a): $\lg \sigma_{0(s)} = -7{,}935$ şi $c_{03(s)} = A_s b_s^3 K_{03}/\sigma_{0(s)} = 2{,}66 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Într-o soluţie nesaturată trebuie ca $c_{03} \leqslant c_{03(s)}$ sau, punînd $c_{03} = x_{03} \cdot A$, cu x_{03} calculat din relaţia (34):

$Ab^3 K_{03}/\sigma_0 \leqslant c_{03(s)}$, ceea ce dă condiţia pentru concentraţia A maximă a cobaltului total:

$$\lg A \leqslant \lg \sigma_0 - 3 \lg b - 36{,}353 \tag{39}$$

În medii acide ($pH < 5$) vor trebui introduse şi alte condiţii de solubilitate restrictive; toate sînt de forma:

$$\lg A \leqslant \lg \sigma_0 - i^\star \lg f - j^\star \lg b - \frac{(j-3)}{|z|} \lg c_x + \lambda_{i,j,x} \tag{40}$$

corespunzătoare precipitării substanţei:

$$[Co(III)\ (NH_3)_{i^\star}\ (OH^-)_{j^\star}\ (H_2O)_{3-i^\star-j^\star}]^{j-3} \cdot X_{\frac{j-3}{z}},$$

X reprezentînd ionul de sarcină z de semn contrar complexului $\{i^\star, j^\star\}$, c_x — concentraţia acestuia, iar λ_{ijx} — valoarea în soluţie saturată a sumei $\left(-\lg \sigma_0 + \lg A + i^\star \lg f + j^\star \lg b + \frac{j-3}{|z|} \lg c_x\right)$.

Relaţiile de tip (40) permit, de asemenea, calcularea concentraţiei maxime posibile a oricărui complex.

2. Efectul temperaturii asupra proporției sau concentrației complecșilor este calculabil prin corectarea valorilor K_{ij} cu ajutorul relației (17).

3. La concentrații de peste 10^{-3} mol/l cobalt și concentrații de peste 10^{-2} mol/l acid, bază sau sare, devine apreciabil efectul tăriei ionice, ca și al naturii ionilor prezenți. Acest efect se poate evalua cantitativ prin procedeele descrise în paragraful VI.

4. Abateri de la modelul prezentat, legate de existența altor forme decît complecșii mononucleari octaedrici Co(III) — $-NH_3-H_2O-OH^-$, pot avea loc în anumite domenii de concentrații. Astfel:

— dacă f și b sînt concomitent foarte mici (sub 10^{-5}, respectiv 10^{-9} mol/l) pot exista cantități importante de Co(II), mai ales dacă soluția nu a fost adusă în contact cu un oxidant;

— la valori b mici și concentrații mari ale anumitor anioni, aceștia pot pătrunde ca liganzi în sfera interioară a complecșilor. Pentru Cl^- acest efect devine apreciabil la $pH \leqslant 3$ și o concentrație a ionilor Cl^- mai mare decît 1 mol/l, pe cînd pentru soluții de azotiți efectul este manifestat chiar la $pH = 6$;

— la concentrații mari de ioni OH^- se pot forma liganzi amidici NH_2^- în sfera interioară;

— la concentrații mari de OH^- și concentrații mari de cobalt apar complecși polinucleari cu punți „01";

— la concentrații medii de OH^-, concentrații mari de cobalt și concentrații mici de amoniac este favorizată apariția complecșilor polinucleari cu punți aminice.

Bibliografie

1. Weiland, R., „Einfübrung in die Chemie der Komplexverbindungen" Stuttgart, 1924, [3], p. 509.
2. Bjerrum, J. N., Metal Ammine Formation in Aqueous solution Copenhagen, 1957.
3. Grinberg, A. A., Vvedenie v himii komplexnyh soedineniy, ed. **III**, Himiya, Moscova, 1971.
4. Grinberg, A. A., Faerman, G. P., J. fiz. him. (rus), **2**, 1931, p. 161.
5. Grinberg, A. A., H. I. Gil 'dengershel' Izv. OHN AN SSSR, **5**, 1948, p. 479.
6. Jensen, F., Z. anorg. Chem. **242**, 1939, p. 87.
7. Aveston, J., Anacker, E. W. și Johnson, J. S., Inorg., Chem. **3**, 1964, p. 735.
8. Sillén, L. G., Quart. Rev. **13**, 1959, p. 146.
9. Beck, M. T., „Chemistry of Complex Equilibria", Akad. K., Budapest 1970.
10. Lurie, I., „Indreptar de chimie analitică", E.T., București 1962.
11. „Stability Constantes of Inorganic Complexes", publ. of the Chem. Soc. (London) no. 6, 7, London 1963.
12. Sienko, M., Plane, R. și Hester, R., „Inorganic Chemistry", Benjamin, New-York, 1965.
13. Lewis, C. și Wilkins, P., „Chimia modernă a combinațiilor complexe", Inlitizd., Moscova 1963.
14. Brönsted, J. și Volqwartz, F., Z. physik. Chem. **134**, 97 (1928).
15. Lamb, A. B. și Damon, C., J. Am. Chem. Soc. **59**, 383 (1937).
16. Kida, S., Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 962 (1961).
17. Marcus, Y. și Eliezer, I., J. Phys. Chem. **66**, 1661 (1962).
18. Jörgensen, C. K., „Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", 2nd ed., Pergamon, Oxford 1964.
19. Poulsen, I. și Bjerrum, J., Acta Chem. Scand. **9**, 1407 (1955).
20. Conocchioli, T. J., Nancolas, G. H. și Sotin, N., Inorg. Chem. **5**, 1 (1966).
21. Basolo, F. și Pearson, R. G., „Mechanism of Inorganic Reactions. „A Study of Metal Complexes in Solution", 2nd ed., Wiley, New-York 1967.
22. Wenner, R. R., „Thermochemical Calculations" (trad. rus.), Inlitizdat Moscova, 1950.
23. Krestovnikov, A. N. ș.a. „Îndrumar de calcul al echilibrelor reacțiilor metalurgice" (rus), Metalurgizd., Moscova 1963.
24. * * * Manualul Inginerului Chimist, vol. II, E.T., București, 1952.
25. Vasillev, V. P., În culegerea „Termodinamika i svoistva rastvorov", p. 140, ed. Akad. Nauk, Moscova, 1959.
26. Yatzimirskiy, K. B. și Milyukov, P. M., J. Fiz. Him. (rus) **31**, 1957, p. 842.
27. Guggenheim, E. A., „Mixtures", Clarendon, Oxford, 1952.
28. Daneș, S., Dizertație, I.P.B. 1972, București.
29. Brönsted, J. și Volqwartz, F., Z. phisik. Chem. **134**, 1928, p. 132.
30. Marcus, Y., Acta Chem. Scand. **11**, 1957, p. 619.

* * *

recenzie

Gmelin HANDBUCK DER ANORGANISCHEN CHEMIE, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 7a, Transurane, Teil A 1, I, Die Elemente. Gmelin, **Manual de chimie anorganic,** Supliment la ediția a 8-a, vol. 7a, Transurance, Partea A1, I, Elementele, Verlag Chemie-GmbH-Weinheim/Bergstrasse — 1973, III + 178 p. cu 86 fig., format 250 × × 147 mm.

Deși primul element transuranic a fost descoperit acum circa 30 de ani, studiul intensiv al elementelor transuranice a condus la dobîndirea unui vast material de mare interes atît pentru chimiști, cît și pentru fizicieni. Lucrările respective au reprezentat documentarea pentru elaborarea unor volume din Manualul de chimie anorganică al lui Gmelin.

Volumul prezentat, partea Al. I. se referă la primele trei capitole din partea „ Elemente", cuprinzînd capitolele: istoria transuranicelor de la descoperire pînă în ziua de astăzi, cu prognoze pentru descoperirea în viitor a altor elemente transuranice; existența în natură a acestor elemente (în minerale terestre, sinteze în stele, indicații de existență în raze cosmice, prezența în meteoriți și pe suprafața lunii), proprietățile nucleelor atomilor elementelor transuranice (dezintegrare, radioactivitatea α, ciclurile energiei de dezintegrare și mase atomice, fisiunea nucleară, fuziunea nucleară etc.).

Materialul descriptiv este însoțit de numeroase tabele și figuri. Bibliografia, extrem de bogată, cuprinde toate lucrările apărute pînă la sfîrșitul anului 1970 și unele și din anul 1971.

Lucrarea este primul volum din seria Gmelin redactată total de autori străini (în limba engleză). Tabla de materii și titlurile din text sînt indicate și în limba germană.

▲ ▲ ▲

ERNEST GRÜNWALD

Compararea proprietăților diferitelor tipuri de electroliți pentru zincarea lucioasă

669.59

The properties of different types of electrolytes for galvanic zinc coating, used in industrial practice have been studied by comparing several parameters such as current yield, penetration power, cathodic polarization, hardness and the depositing speed.

Primele procedee de zincare sînt cunoscute încă din secolul al XIX-lea. După datele din literatura de specialitate, se presupune că, în anul 1807, D a v y s-a ocupat pentru prima dată de separarea electrolitică a zincului. R e v e r e, în anul 1827, a întreprins o serie de cercetări și încercări de coroziune asupra zincului în climat marin. Între anii 1852 și 1857, în Anglia au fost brevetate o serie de procedee al căror subiect a fost zincarea galvanică. Din anul 1880 pînă în anul 1903, într-un număr mare de țări industriale au fost publicate circa 400 de brevete din acest domeniu. În majoritatea cazurilor, acești electroliți au fost pe bază de sulfați și cloruri. Depunerile au fost la început dendritice și spongioase, pînă la utilizarea unor adaosuri adecvate pentru a ajuta cristalizarea mai fină a straturilor (de exemplu glucozidele, piridina, guma arabică etc.). Abia din anul 1914 s-a studiat efectul adaosurilor organice în diferitele băi de zincare [1].

În prezent, sînt cunoscute numeroase procedee pentru depunerea electrolitică a zincului: electroliți pe bază de sulfați și cloruri, băi pe bază de cianuri, pirofosfați, de hexametafosfați, electroliți de zincare slab acizi. Fiecare dintre aceste băi se poate utiliza cu succes în diverse domenii industriale, ele avînd însă, în același timp, și particularități, care de fiecare dată trebuie luate în considerare.

Pe lîngă fier, zincul este metalul cel mai des utilizat în industrie. Datorită proprietăților sale anticorosive bune avînd în același timp și un preț redus, zincul se utilizează tot mai mult în galvanotehnică. În general, zincarea se folosește pentru:

— protecția anticorosivă a oțelurilor și fontelor;
— scopuri protector-decorative (electroliții slab acizi de zincare cu un înalt grad de luciu).

În această lucrare se prezintă proprietățile diferitelor tipuri de electroliți folosiți pentru zincarea galvanică în practica industrială.

Partea experimentală

Pentru studierea proprietăților electroliților de zincare au fost întrebuințate următoarele tipuri de soluții:

— electrolit acid pe bază de sulfat;
— electrolit cianuric;
— electrolit pe bază de hexametafosfat de sodiu;
— electrolit slab acid, pe bază de sulfat.

Compoziția acestora a fost următoarea:

1. *Electrolit acid* [2]

— sulfat de zinc	250	g/l
— clorură de amoniu	25	g/l
— acid boric	50	g/l
— gelatină	5	g/l

2. *Electrolit cianuric* [3]

— cianură de zinc	45	g/l
— cianură de sodiu	85	g/l
— hidroxid de sodiu	90	g/l
— sulfură de sodiu	3	g/l
— molibdat de sodiu	2	g/l
— vanilină	2	g/l
— leșie sulfitică	8	ml/l

3. *Electrolit pe bază de hexametafosfat de sodiu* [4]

— zinc metalic	10	g/l
— hidroxid de sodiu	80	g/l
— hexametafosfat, ca P_2O_5	50	g/l
— gelatină	0,2	g/l
— alcool furfurilic,	2	ml/l
— leșie sulfitică	1	ml/l

4. *Electrolit slab acid* [5]

— sulfat de zinc	125	g/l
— clorură de amoniu	250	g/l
— acid gliceroboric	30	g/l
— adaos de luciu	10	ml/l
— substanță tensioactivă	10	ml/l
— substanță cu fluor	1	g/l

Electroliții au fost preparați din substanțe chimice pure.

La determinarea domeniilor de luciu al electroliților, precum și la studierea puterii de dispersie după metoda lui H e y e s [6], s-a întrebuințat celula Hull. Astfel, se pot delimita vizual domeniile lucioase de cele semilucioase sau mate ale depunerilor.

Randamentul de curent a fost determinat gravimetric, prin raportare la cantitatea depusă teoretic.

Pentru trasarea curbelor de polarizare, s-a utilizat aparatura clasică după K a l o u s e k [7]. Potențialele sînt date față de electrodul de calomel saturat.

Rezultate și discuții

1. *Randamentul catodic de curent*

În figura 1 sînt prezentate valorile randamentului de curent catodic la cele patru tipuri de electroliți

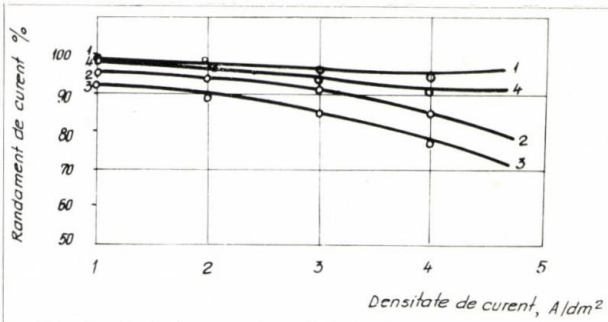


Fig. 1. Variația randamentului de curent catodic în raport cu densitatea de curent

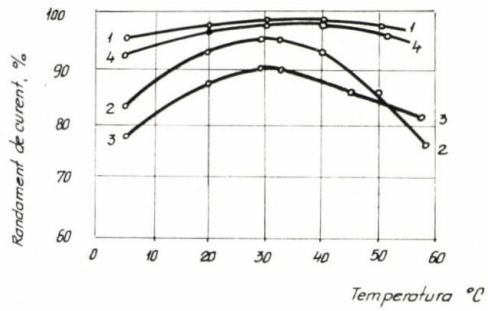


Fig. 2. Influența temperaturii asupra randamentului de curent.

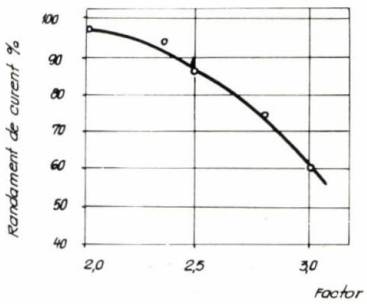


Fig. 3. Dependența randamentului de curent în raport cu factorul „M", în electroliți cianurici.

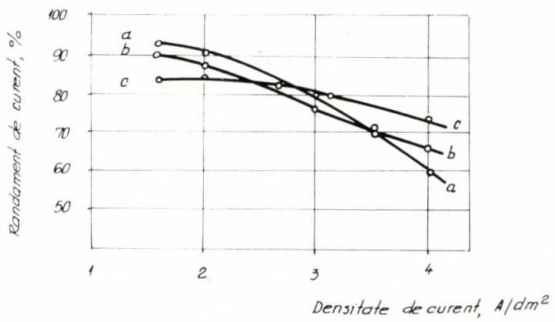


Fig. 4. Dependența randamentului de curent în raport cu compoziția electroliților pe bază de hexametafosfat de sodiu.

studiați în raport cu densitățile de curent aplicate.

Randamentul de curent în cazul electroliților 1 și 4 este aproape constant, pe cînd, în cazul electroliților 2 și 3, randamentul scade odată cu ridicarea densității de curent, datorită degajării tot mai intense a hidrogenului la valori mari ale densității de curent. Agitarea electrolitului permite mărirea considerabilă a densității de curent, aproximativ pînă la 6 A/dm².

Ridicarea temperaturii are un efect negativ asupra randamentului de curent, mai ales în cazul electroliților 2 și 3. Datorită îmbunătățirii difuziunei, randamentul de curent catodic crește aproximativ pînă la temperatura de 30°C, peste această valoare, însă, el scade din nou, datorită degajării hidrogenului pe catod.

Este cunoscut faptul că electroliții alcalini fără cianuri sînt mai sensibili la variațiile de temperatură, decît electroliții cianurici. Totuși, este indicat, ca la o temperatură de peste 30°C, electroliții să fie răciți, deoarece, pe lîngă scăderea randamentului de curent, care la rîndul său influențează în mod direct puterea de pătrundere a electrolitului și finețea cristalelor depuse, scade mult și luciul straturilor depuse.

În figura 2 sînt reprezentate modificările valorilor randamentului de curent cu variația temperaturii.

Din cele prezentate rezultă că electroliții experimentați lucrează cel mai bine pînă la o temperatură de 30°C; în practica industrială, însă, se recomandă valorile de 22—28°C.

Trebuie menționat faptul că în cazul electroliților 2 și 3, randamentul de curent depinde însă de factorul „M", în cazul electroliților cianurici, adică de raportul Zn: NaCN în electrolit, care trebuie să fie cuprins între valoarea 2 și 3, respectiv de raportul concentrațiilor de NaOH: hexametafosfat de sodiu, respectiv Zn: hexametafosfat de sodiu, exprimat în P_2O_5, în cazul electroliților pe bază de hexametafosfați. În primul caz, raportul optim este de 1 : 1,2 . . . 1 : 1,5, iar în al doilea caz, de 1 : 5 . . . 1 : 6.

Diagrama din figura 3 reprezintă efectul factorului „M" asupra randamentului de curent, în cazul, în care electrolitul conține 90 g/l NaCN. Se poate deduce ușor că randamentul de curent scade cu creșterea factorului „M".

În figura 4 sînt reprezentate valorile randamentului de curent în funcție de raporturile menționate, în cazul electrolitului pe bază de hexametafosfați. Electroliții conțin substanțele de bază în următoarele raporturi:

	Raport Zn : P_2O_5	Raport NaOH : P_2O_5
Electrolit *a*	1: 9,3	1: 1,28
Electrolit *b*	1: 5	1: 1,56
Electrolit *c*	1: 5	1: 1,6

2. *Puterea de dispersie*

Din figura 5 se poate observa că puterea de dispersie, respectiv repartiția metalului, este cea mai bună (exprimat prin grosimea straturilor depuse pe plăcile catodice) în cazul electroliților cianurici, puțin mai scăzut în electroliții pe bază de hexametafosfat și slab acizi. Cea mai slabă repartiție de metal s-a obținut în cazul electrolitului acid. Electroliza s-a efectuat în celula Hull modificată, prevăzută cu găuri laterale, pentru a permite circulația electrolitului în celulă. Timpul de electroliză a fost de 15 min, intensitatea de curent pe celulă fiind de 1 A, plăcile catodice după zincare au fost spălate, apoi decapate în soluție de HNO_3 0,5% și în final uscate. Temperatura electrolitului în timpul electrolizei a fost de 23°C.

3. *Luciul depunerilor*

În toate cele patru cazuri, ridicarea temperaturii influențează în mod negativ domeniul depunerilor lucioase de zinc. Peste temperatura de 30°C, intensitatea luciului scade, iar depunerile se închid la culoare.

După cum se poate observa din diagramele de echiaspect, constituite pe baza datelor obținute cu celula Hull, un domeniu maxim de luciu prezintă electroliții cianurici și slab acizi. Un efect asupra domeniului acoperirilor lucioase, în afară de temperatură, îl au și alți factori. Astfel, în cazul electrolitului cianuric, factorul „M" influențează simțitor domeniul optim al depunerilor lucioase. De exemplu, mărirea conținutului de cianură deplasează domeniul de luciu spre valori mai scăzute ale densităților de curent.

De asemenea, la electroliții pe bază de hexametafosfat, o influență remarcabilă asupra domeniului de luciu al depunerilor o are concentrația zincului metalic și a hidroxidului de sodiu total. Prin mărirea concentrației acestora în electrolit, domeniul depunerilor lucioase se îngustează.

În cazul electrolitului de zincare slab acid, conținutul componenților principali influențează simțitor domeniul optim al depunerilor. Mărirea conținutului de sulfat de zinc și clorură de amoniu duce la scăderea luciului. Conținutul de acid boric sau gliceroboric peste concentrația de 50 g/l duce la înrăutățirea vizibilă a domeniului depunerilor lucioase.

În figurile 6—9 sînt reprezentate domeniile optime ale depunerilor lucioase, obținute la cele patru tipuri de băi studiate.

4. *Influența agenților de luciu asupra polarizării catodice*

După cum se știe, în prezența adaosurilor de luciu polarizarea catodică crește în mod simțitor. Polarizarea catodică exercită o influență apreciabilă asupra structurii depozitului electrolitic și asupra uniformității distribuirii (repartiției) metalului pe suprafața catodică. Din acest punct de vedere, este deseori necesar să se mărească pe cît posibil polarizarea catodică, așa cum se mărește în prezența acestor adaosuri de luciu, obținîndu-se depuneri uniforme, microcristaline și lucioase. Datorită faptului că aproape toate substanțele pentru formarea luciului au un efect important asupra potențialului catodic în timpul depunerilor de zinc, și anume, măresc acest potențial, depunerea zincului prin efectul de frînare în prezența adaosurilor de luciu se îngreuiează. Acest fapt necesită o tensiune mai ridicată, pentru ca zincul să se depună la densitatea de curent respectivă.

Diagrama din figura 10 reprezintă creșterea polarizării catodice în prezența adaosurilor de luciu utilizate, precum și scăderea acestei valori, începînd de la electrolitul cianuric, electrolit pe bază de hexametafosfați, electrolit slab acid, pînă la electrolitul acid.

În toate cazurile, luciul maxim s-a obținut cu adaosurile indicate la începutul lucrării, ceea ce corespunde chiar cu valoarea ridicată a polarizării catodice la această concentrație.

Din valoarea curbelor de polarizare se poate constata, de asemenea, că proprietățile electrolitului de zincare slab acid, seamănă mult cu cele ale electrolitului de zincare cianurică și cu cele ale electrolitului pe bază de hexametafosfați, depunerile avînd o structură cristalină fină, electroliții posedînd o putere de dispersie și viteze de depunere asemănătoare.

În toate cazurile adaosurile pentru formarea luciului deplasează valorile potențialului catodic spre valori mai electronegative, cu circa 40—80 mV.

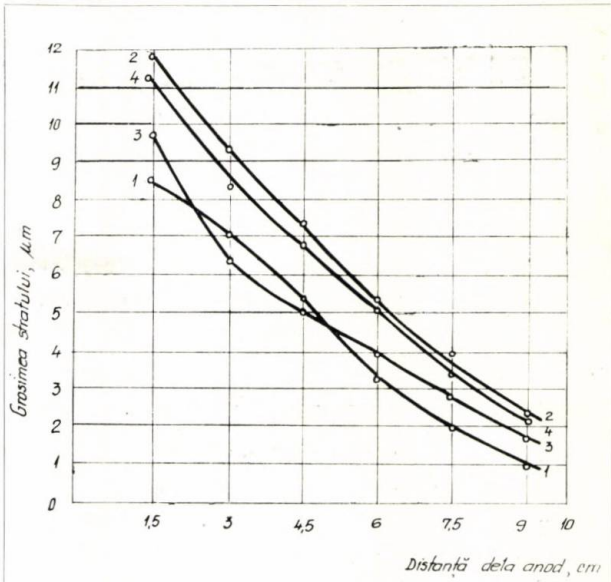


Fig. 5.

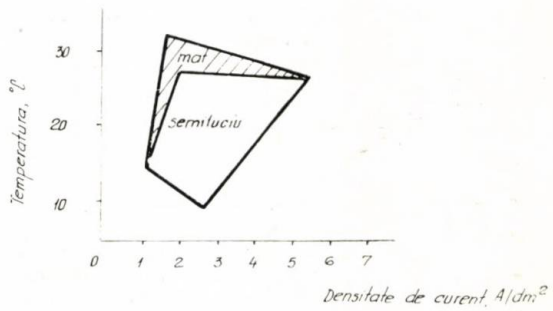


Fig. 6. Domeniul depunerilor semilucioase la electrolitul acid de zinc pe bază de sulfat (nr. 1).

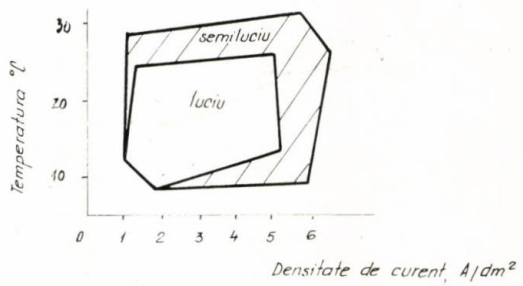


Fig. 7. Domeniul depunerilor lucioase la electrolitul de zinc pe bază de cianuri (nr. 2).

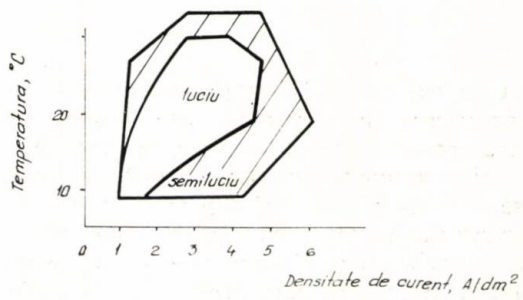


Fig. 8. Domeniul depunerilor lucioase la electrolitul de zinc pe bază de hexametafosfați (nr. 3).

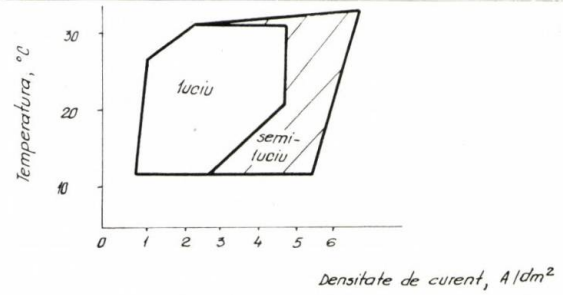


Fig. 9. Domeniul depunerilor lucioase la electrolitul de zinc slab acid (nr. 4).

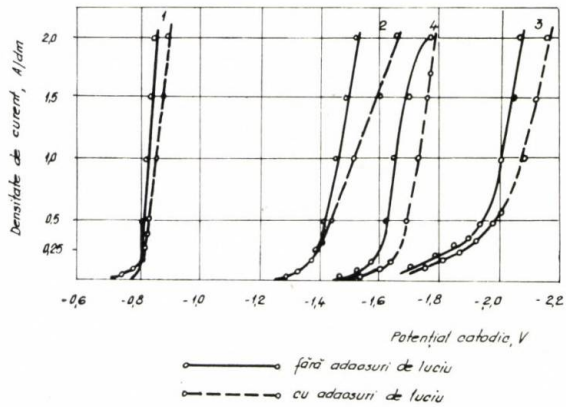


Fig. 10. Valoarea polarizării catodice la electroliții de zincare lucioasă experimentați.

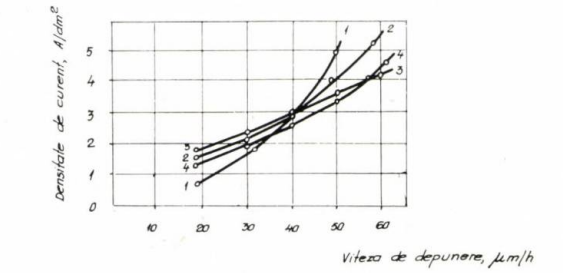


Fig. 11. Variația vitezelor de depunere la diferite densități de curent.

Din alura curbelor de polarizare se poate deduce că toate cele trei soluții de zincare (cianuric, cu hexametafosfat și slab acid) au o polarizare înaltă față de zincarea acidă obișnuită. În acest electrolit, polarizarea catodică este redusă.

În electroliții cu hexametafosfați și cu cianuri, zincul se află în soluție mai ales sub forma unor săruri complexe. Afară de aceasta, la pregătirea electroliților, în soluție, se formează, în cantități mai mari sau mai mici, și zincat de sodiu sau de potasiu. Din aceste soluții cu conținut de săruri complexe, depunerea catodică a zincului este însoțită de o importantă polarizare, fapt care se explică prin marea stabilitate a anionului complex, în care zincul este prezent. Acest anion cu conținut de zinc este în foarte mică măsură disociat în soluție, și deci concentrația ionilor de zinc în soluție este foarte mică. Din această cauză, potențialul zincului și polarizarea catodică în aceste băi sînt mult mai ridicate decît în băile acide de zincare, și cu puțin mai ridicate decît în electrolitul slab acid. După cum se poate vedea din figură, în electroliții studiați, cu excepția zincării acide, potențialul crește odată cu creșterea densității de curent; în cea mai mare măsură el crește în electrolitul de zincare cianurică. Datorită acestui fapt, depozitele de zinc obținute din acești electroliți au întotdeauna o structură mai fină decît acoperirile obținute din electrolitul acid.

În plus, concentrația redusă a ionilor de zinc și polarizarea catodică mare determină totodată și un randament de curent mai scăzut, așa cum s-a observat în diagramele anterioare.

Polarizarea catodică mare, conductivitatea electrică bună și scăderea randamentului de curent la creșterea densității de curent arată că acești electroliți sînt superiori și din punctul de vedere al capacității de dispersie, în comparație cu cel acid. Capacitatea de dispersie, și deci gradul de uniformitate a acoperirii, obținute în electroliții menționați, sînt mult mai ridicate decît în electrolitul acid și cu puțin mai ridicate decît în electrolitul slab acid.

5. *Viteza de depunere*

Depunerea în cazul celor patru tipuri de electroliți studiați decurge cu o viteză medie. Valorile optime sînt redate în diagrama din figura 11.

Datele se referă la electroliții cu compoziția dată anterior. Întrucît viteza de depunere depinde de mulți factori, s-au luat valorile medii ale determinărilor. Depuneri utilizabile se obțin la valori de 0,5—5 A/dm². Viteza de depunere medie este de 0,8—1,2 μ/min. În cazul agitării electroliților, densitatea de curent se poate mări la 6—8 A/dm².

Concluzii

Din cele expuse se pot trage următoarele concluzii:

— dintre electroliții studiați, electrolitul acid pe bază de sulfat prezintă cele mai slabe proprietăți;

— electrolitul slab acid, cu proprietățile sale însemnate, concură singur cu electroliții pe bază de cianuri. În multe cazuri, acest electrolit înlocuiește cu succes pe cel cianuric;

— se pare că electrolitul pe bază de hexametafosfat, datorită unor inconveniente ce rezultă la prepararea și întreținerea lui, în viitorul apropiat nu va putea înlocui electrolitul cianuric. Proprietățile acestui tip de electrolit fiind însă apropiate de cele ale electroliților cianuric și slab acid, cu anumite îmbunătățiri ar putea fi folosit la zincarea lucioasă a unor piese cu configurație nu prea complicată;

— și în viitor, pentru zincarea pieselor cu o configurație foarte complicată vor fi utilizați electroliții pe bază de cianuri, datorită puterii de dispersie excepționale a electrolitului.

În stadiul actual al tehnicii, aceste procedee diferite de zincare rămîn totuși în competiție specialiștii trebuind să decidă, de la caz la caz, care dintre aceste procedee sînt adecvate în situațiile date.

Bibliografie

1. Ferenczy, N., Compararea diferitelor procedee de zincare din punctul de vedere al protecției naturii. Conferință ținută la cel de-al IV-lea Simpozion de galvanotehnică, Budapesta, 7—11 mai, 1973.
2. Roggendorf, W., Praktische Galvanotechnik. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ, 1958.
3. * * * Brevet francez nr. 1304774, 1962.
4. Bereczky, T., Grünwald, E. și Crișan, I., Brevet R.S.R. nr. 52310, 11, mai 1966.
5. Grünwald, E., Dosar OSIM, nr. 92934, 20 iul. 1973,.
6. Heyes, J., Die Untersuchung galv. Bäder in der Hull. Zelle. Eugen G. Leuze Verlag. Saulgau/Württ. R.F.G. 1965.
7. Heyrovsky, J. și Zuman, P., Introducerea în practica polarografică. (în limba maghiară) Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1955, p. 31.

▲ ▲ ▲

ION BALASANIAN
ION GRIGORIU
ALEXANDRU SZEP

Modelarea procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf. III.

Influența excesului de sulf*

661.833.544

The studies carried out in order to establish the macrokinetic mechanisms and the mathematical models of the obtention process of sodium thiosulphate from sulphite and sulphur are presented. The influence of sulphur excess on the global speed of the process has been tested (the experimental results have been interpreted by studying the influence of sulphur excess on the speed of the process and by tracing the dependences specific to the differential and integral models). By using the differential and integral equations of the mathematical models and the specific graphic representations, it has been possible to establish the kinetic equations and the constant global values of the process speed, specific to the granulometric spectrum of the sulphur used.

În lucrările [1—3], s-a studiat influența pe care o au parametrii asupra vitezei globale a procesului, s-a efectuat modelarea macrocinetică și matematică a procesului și s-a studiat influența temperaturii asupra macrocineticii procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf.

Pentru analiza influenței pe care o au parametrii asupra vitezei globale a procesului s-a folosit metoda experiențelor factoriale de tipul 2^k, cu o singură experiență la fiecare combinație de nivel [1]. Aceasta a scos în evidență faptul că temperatura și excesul de sulf au un efect semnificativ asupra gradului de transformare, în timp ce variația gradului de transformare, în urma schimbării concentrației inițiale în sulfit de sodiu și a turației agitatorului, se încadrează în limita erorilor experimentale.

Modelarea macrocinetică și matematică a procesului s-a făcut folosind modelul eterogen al granulei fără formare de crustă [2].

Interpretarea rezultatelor privind influența temperaturii asupra macrocineticii procesului [3] arată că la temperaturi sub 80°C, indiferent de excesul de sulf, procesul se desfășoară după modelul macrocinetic — procese de transformare. Cînd se lucrează cu exces de sulf și temperaturi mai mari de 80°C, procesul se desfășoară la grade mici de transformare, după modelul macrocinetic — procese de transfer, iar la grade mari de transformare după modelul macrocinetic — procese de transformare. Cu creșterea temperaturii intervalul pe care procesele de transfer sînt determinante de viteză crește.

În prezenta lucrare se studiază influența excesului de sulf asupra macrocineticii procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf.

Metodica cercetării experimentale

Determinările experimentale referitoare la studiul influenței normei de sulf asupra vitezei procesului s-au făcut într-un reactor experimental, cu agitare cu masă de reacție bifazică. Instalația experimentală și metodica cercetării sînt prezentate în lucrarea [1]. În condițiile reactorului experimental ales, descrierea matematică a procesului se poate face cu ajutorul modelului eterogen al granulei [2]. Determinările s-au făcut folosind sulf de spectru granulometric constant, $\varnothing \leqslant 1\ \mu$ și cu conținut de 99% S, la un exces de sulf de 0, 20, 40 și 60%. Celelalte condiții experimentale au fost: turația agitatorului, $n = 550$ rot./min; concentrația soluției inițiale de sulfit, $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}14$ și 0,18, iar temperatura $t = 90$°C.

Curbele cinetice experimentale care redau influența excesului de sulf asupra vitezei globale a procesului sînt prezentate în figurile 1 și 2.

Interpretarea rezultatelor experimentale

Analiza curbelor cinetice din figurile 1 și 2 arată o influență sensibilă a excesului de sulf, influență cu atît mai sensibilă cu cît concentrația soluției inițiale de sulfit este mai mare.

Pentru stabilirea influenței specifice pe care o are excesul de sulf asupra vitezei procesului s-au trasat diagramele $\lg 1/\tau — N_S$, prezentate în figurile 3 și 4.

Analiza diagramelor din figurile 3 și 4 arată că viteza procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf este puternic influențată de excesul de sulf. Influența devine mai sensibilă cu creșterea concentrației soluției inițiale de sulfit.

Pentru stabilirea mecanismelor după care se desfășoară procesul de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf, rezultatele experimentale au fost interpretate și prin folosirea metodelor diferențială și integrală. În acest scop s-a făcut descrierea matematică a procesului folosind modelul granulei cu rază variabilă, fără formare de crustă, și bilanțul sulfului [2, 4, 5].

Verificarea valabilității modelelor macrocinetice și matematice s-a făcut prin trasarea dependențelor spe-

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **25**, nr. 3, 1974, p. 197, iar nota II, în nr. 7, 1974, p. 533.

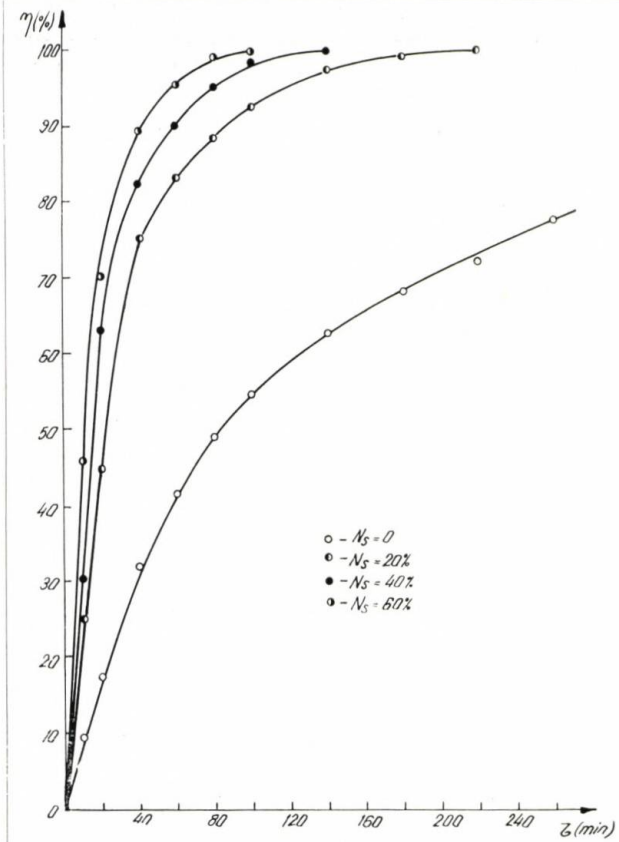


Fig. 1. Variația gradului de transformare a sulfitului de sodiu în funcție de timp și norma de sulf pentru $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}18$, $t = 90°C$ și $n = 550$ rot./min.

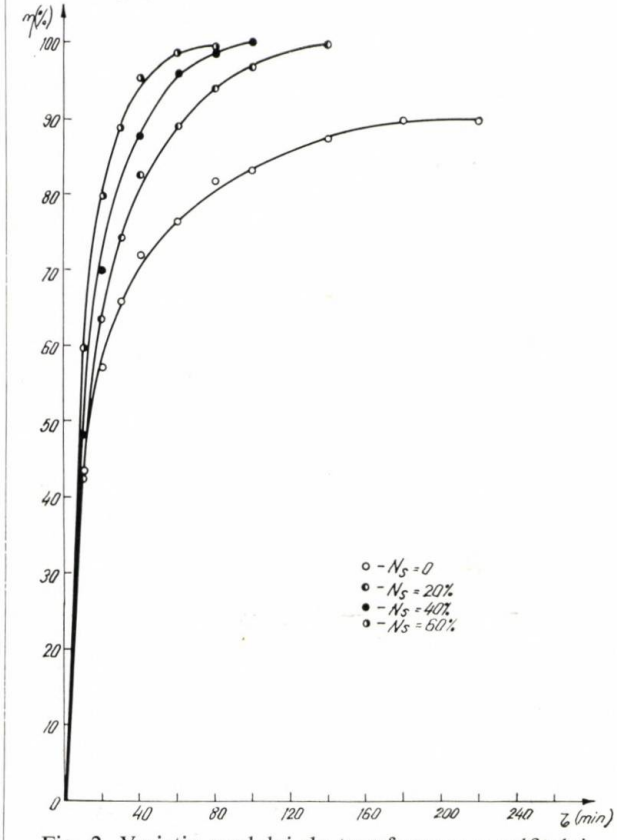


Fig. 2. Variația gradului de transformare a sulfitului de sodiu în funcție de timp și norma de sulf pentru $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}14$, $t = 90°C$ și $n = 550$ rot./min.

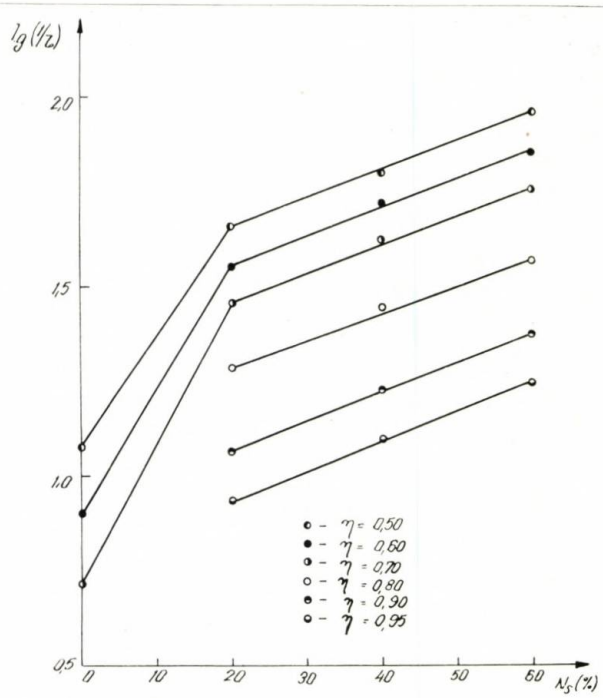


Fig. 3. Dependența lg. $1/\tau - N_s$, pentru $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}18$, $t = 90°C$ și $n = 550$ rot./min.

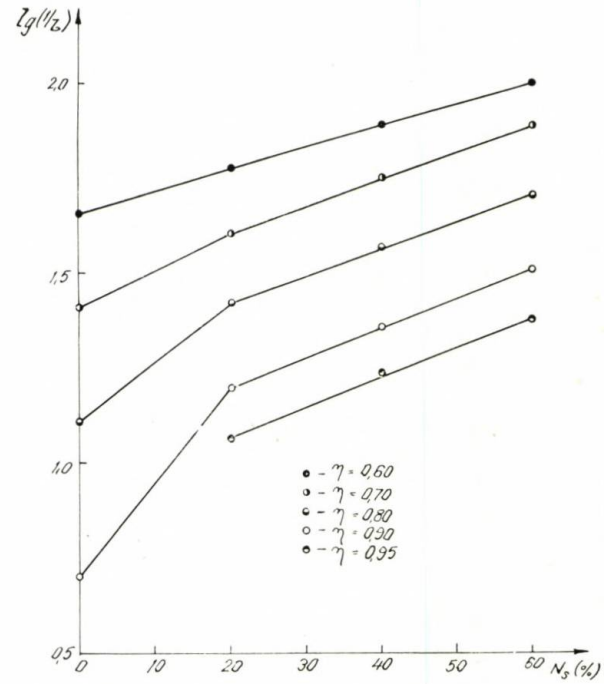


Fig. 4. Dependența lg $1/\tau - N_s$, pentru $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}14$, $t = 90°C$ și $n = 550$ rot./min.

cifice ecuațiilor diferențiale și integrate ale modelelor matematice prezentate în lucrarea [2]. În figurile 5 și 6 sînt trasate dependențele specifice metodei diferențiale, iar în figurile 7, 8 și 9 dependențele specifice metodei integrale.

Analiza dependențelor din figurile 5—9 indică o bună verificare a modelelor macrocinetice și matematice propuse [2]. De asemenea, se confirmă concluziile obținute pe baza studiului influenței temperaturii asupra macrocineticii procesului; la temperaturi mai

mari de 80°C, cînd se lucrează cu exces de sulf, indiferent de concentrația inițială a soluției, procesul se desfășoară la grade mici de transformare după modelul macrocinetic de transfer, iar la grade mari de transformare după modelul macrocinetic de transformare [3].

Creșterea excesului de sulf, la temperatură constantă, mărește intervalul în care procesele de transfer sînt determinante de viteză, indiferent de concentrația

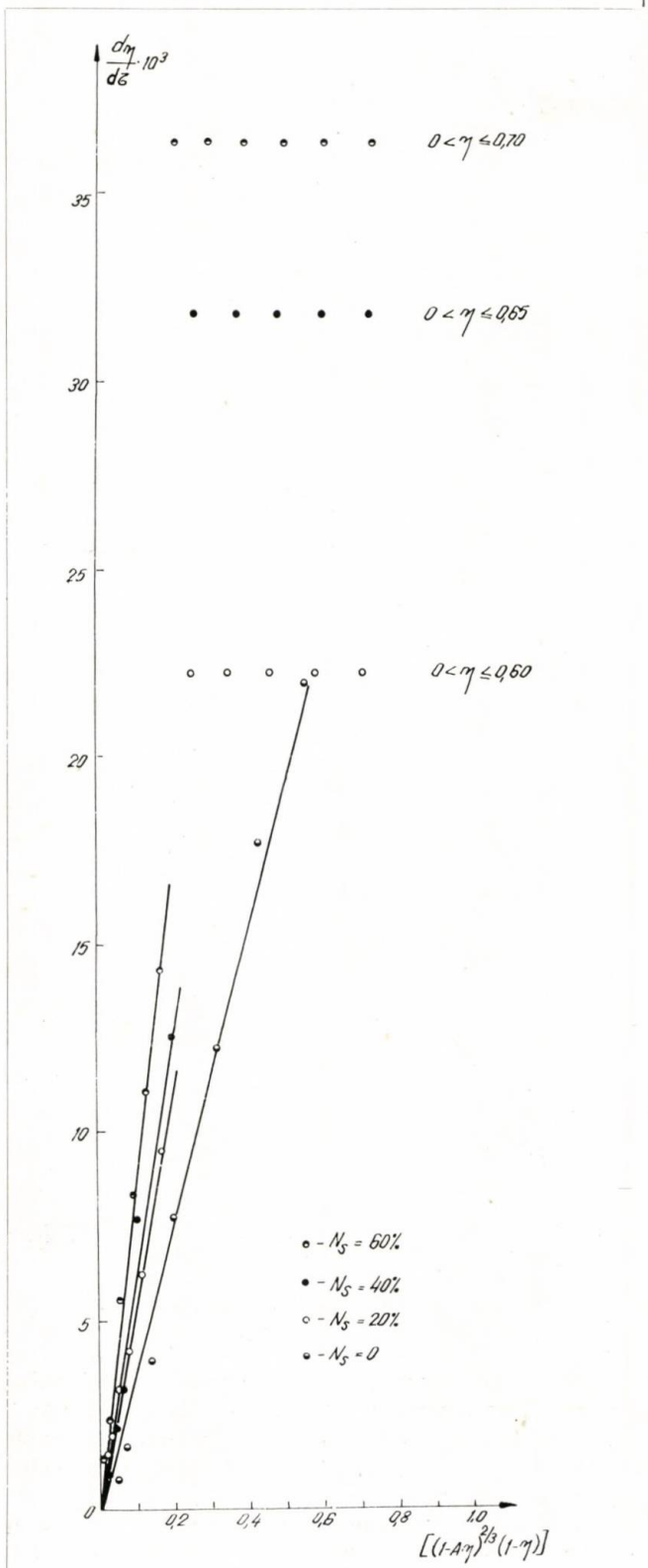


Fig. 5. Dependența $d\eta_i/d\tau - [(1-A\eta)^{2/3}(1-\eta)]$, pentru $\overline{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}18$, $t = 90°C$ și $n = 550$ rot./min.

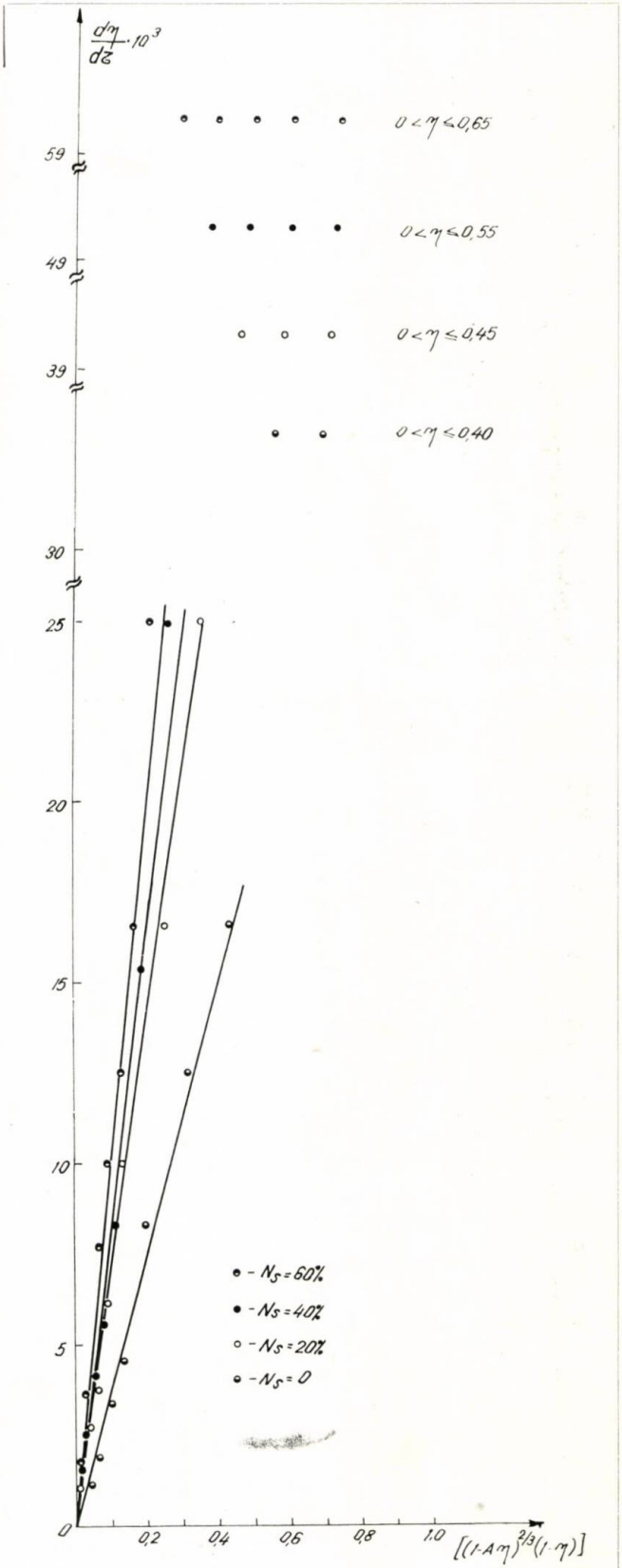


Fig. 6. Dependența $d\eta_i/d\tau - [(1-A\eta)^{2/3}(1-\eta)]$, pentru $\overline{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}14$, $t = 90°C$ și $n = 550$ rot./min.

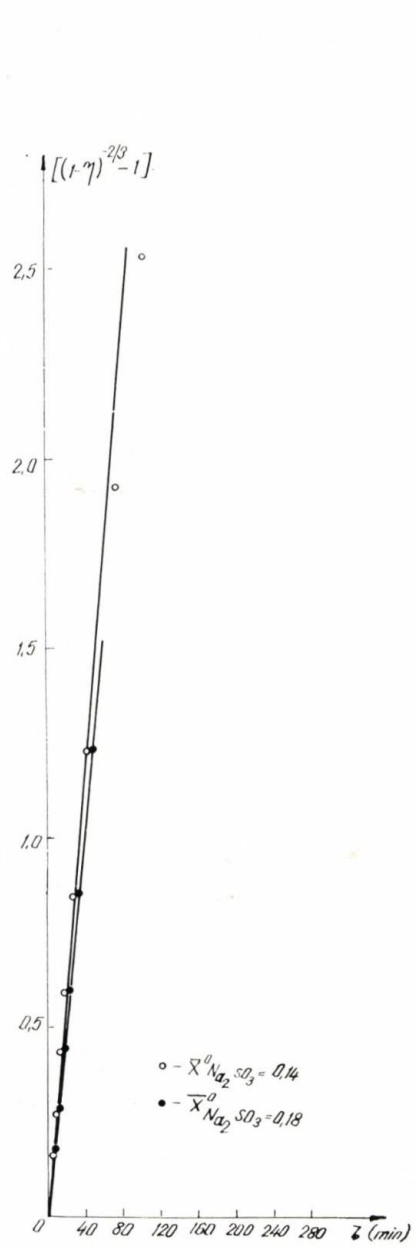


Fig. 7. Dependența $[(1-\eta_i)^{2/3}-1]-\tau$, pentru $t = 90°C$, $n = 550$ rot./min și $N_S = 0$

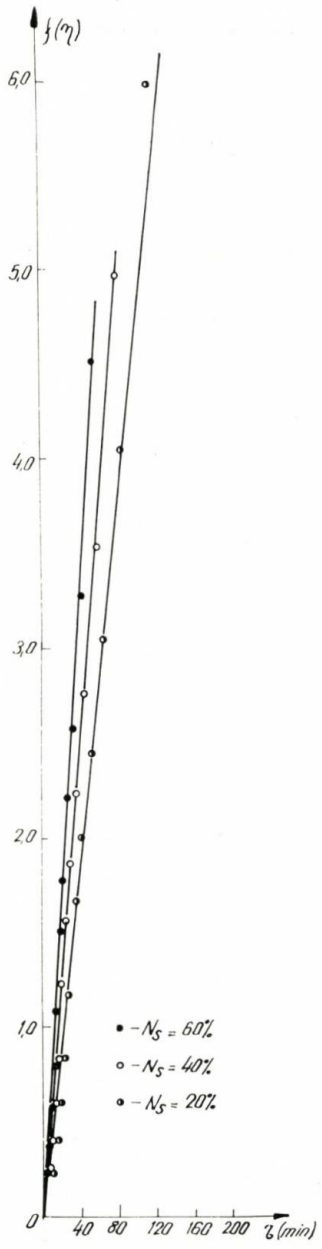


Fig. 8. Dependența $f(\eta_i)-\tau$, pentru $\bar{x}^0_{Na_2SO_3}=0,18$, $n = 550$ rot./min, $t = 90°C$ și $N_S \neq 0$

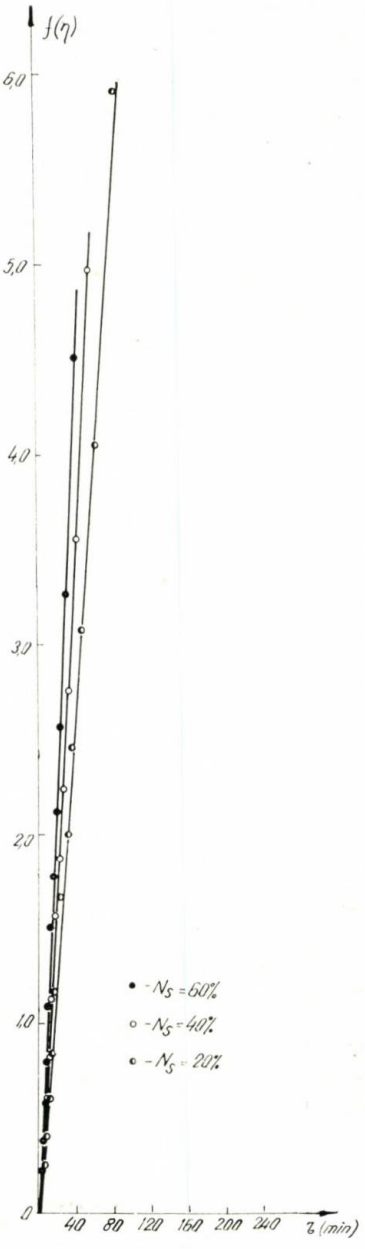


Fig. 9. Dependența $f(\eta_i)-\tau$, pentru $\bar{x}^0_{Na_2SO_3}=0,14$, $n = 550$ rot./min, $t = 90°C$ și $N_S \neq 0$

soluției inițiale (fig. 5 și 6). Totuși, creșterea excesului de sulf are o influență pozitivă asupra vitezei globale a procesului (fig. 1—4), datorită creșterii suprafeței de contact și, deci împreună cu temperatura constituie parametrii asupra cărora se poate acționa pentru creșterea vitezei globale a procesului.

Folosind ecuațiile integrate ale modelului matematic combinat [2] și dependențele din figurile 7, 8 și 9, s-au stabilit ecuațiile cinetice și dependența de temperatură a constantei globale de viteză. Constanta de viteză depinde de granulația sulfului folosit, deoarece s-a inclus în aceasta dimensiunea granulei [3]. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Concluzii

În lucrare se prezintă cercetările întreprinse în vederea stabilirii mecanismelor macrocinetice și a modelelor matematice ale procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf.

S-a cercetat experimental influența excesului de sulf asupra vitezei globale a procesului. Rezultatele experimentale au fost interpretate prin studiul influenței excesului de sulf asupra vitezei procesului și prin trasarea dependențelor specifice modelelor diferențiale și integrale.

Interpretarea rezultatelor experimentale confirmă concluziile obținute pe baza studiului influenței temperaturii asupra macrocineticii procesului [3].

Tabelul 1

ECUAȚIILE CINETICE, VALORILE CONSTANTEI GLOBALE K' SPECIFICE SPECTRULUI GRANULOMETRIC AL SULFULUI FOLOSIT ȘI DOMENIILE DE VERIFICARE A MODELELOR MACROCINETICE PROPUSE

Nr. crt.	Condiții experimentale	N_S	M.m. după care se desfășoară procesul	Intervalul de verificare	Ecuația cinetică	K' (min^{-1})
1	$\overline{x}^{0}_{Na_2SO_3} = 0{,}14$; $n = 550$ rot./min.; $t = 90°C$	0	m.m. transfer m.m. transformare	$0 < \eta_i \leqslant 0{,}40$ $0{,}40 \leqslant \eta_i < 1{,}0$	$[(1-\eta_i)^{-2/3}-1] = 0{,}0294\ \tau$	0,7927
		20	m.m. transfer m.m. transformare	$0 < \eta_i \leqslant 0{,}45$ $0{,}45 \leqslant \eta_i < 1{,}0$	$f(\eta_i) = 0{,}0625\ \tau$	0,935
		40	m.m. transfer m.m. transformare	$0 < \eta_i \leqslant 0{,}55$ $0{,}55 \leqslant \eta_i < 1{,}0$	$f(\eta_i) = 0{,}0862\ \tau$	1,1063
		60	m.m. transfer m.m. transformare	$0 < \eta_i \leqslant 0{,}65$ $0{,}65 \leqslant \eta_i < 1{,}0$	$f(\eta_i) = 0{,}105\ \tau$	1,178
					$K' = 0{,}7927+0{,}00784\ Ns$; $0 \leqslant Ns < 40$ $K' = 0{,}9629+0{,}003558 Ns$; $40 \leqslant Ns \leqslant 60$	
2	$\overline{x}^{0}_{Na_2SO_3} = 0{,}18$; $n = 550$ rot./min.; $t = 90°C$	0	m.m. transformare	$0 < \eta_i < 1{,}0$	$[(1-\eta_i)^{-2/3}-1] = 0{,}02155\ \tau$	0,4370
		20	m.m. transfer m.m. transformare	$0 < \eta_i \leqslant 0{,}60$ $0{,}60 \leqslant \eta_i < 1{,}0$	$f(\eta_i) = 0{,}0476\ \tau$	0,5543
		40	m.m. transfer m.m. transformare	$0 < \eta_i \leqslant 0{,}65$ $0{,}65 \leqslant \eta_i < 1{,}0$	$f(\eta_i) = 0{,}0625\ \tau$	0,6238
		60	m.m. transfer m.m. transformare	$0 < \eta_i \leqslant 0{,}70$ $0{,}70 \leqslant \eta_i < 1{,}0$	$f(\eta_i) = 0{,}08\ \tau$	0,699
					$K' = 0{,}437+0{,}005865\ Ns$; $0 \leqslant Ns \leqslant 20$ $K' = 0{,}48195+0{,}003617\ Ns$; $20 \leqslant Ns \leqslant 60$	

m.m. = model macrocinetic.

Folosind ecuațiile diferențiale și integrate ale modelelor matematice și reprezentările grafice specifice, s-au stabilit ecuațiile cinetice și valorile constantei globale a vitezei procesului, specifică spectrului granulometric al sulfului folosit.

Notații

η_i — gradul de transformare a sulfitului de sodiu;

A — constantă definită prin raportul $\dfrac{1}{1+\dfrac{Ns}{100}}$ și care face legătura între gradul de transformare a sulfului și gradul de transformare a sulfitului $\eta_S = A\eta_{Na_2SO_3}$;

$\overline{x}^{0}_{Na_2SO_3}$ — fracția de masă a sulfitului de sodiu în soluția inițială;

n — turația agitatorului, rot/min.;

N_S — excesul de sulf, %. Se definește ca raportul dintre cantitatea de sulf în exces și cantitatea de sulf stoichiometric necesară;

T — temperatura, °K;

K — constanta globală a vitezei procesului, m/min.

$K' = K/R$ — constantă globală a vitezei procesului specifică spectrului granulometric al sulfului folosit, min.$^{-1}$;

$C^{0}_{Na_2SO_3}$ — concentrația molară a sulfitului de sodiu în soluția inițială, kmoli/m^3;

$C^{0}_{Na_2SO_3} = \overline{x}^{0}_{Na_2SO_3} \cdot \rho^{0}_{sol} / M_{Na_2SO_3}$

$\rho^{\star}_{S}$ — densitatea molară a sulfului, kmoli/m^3.

$$\rho^{\star}_{S} = \frac{\rho_S \overline{x}^{0}_{S}}{M_S};$$

ρ^{0}_{sol} — densitatea soluției inițiale de sulfit de sodiu la temperatura respectivă și concentrația inițială corespunzătoare, kg/m^3;

$$f(\eta_i) = \frac{1}{B}\left\{\frac{1}{2}\ln\left|\frac{\dfrac{(C+1)^2}{B-C+1}}{\dfrac{(C+\sqrt[3]{1-A\eta_i})^2}{B-C\sqrt[3]{1-A\eta_i}+\sqrt[3]{(1-A\eta_i)^2}}}\right| + \sqrt{3}\ \text{arc tg}\left(\frac{\sqrt{3}}{2C-1}\right) - \sqrt{3}\ \text{arc tg}\left(\frac{\sqrt{3}\sqrt[3]{1-A\eta_i}}{2\,C-\sqrt[3]{1-A\eta_i}}\right)\right\}$$

$$B = \sqrt[3]{(A-1)^2}\ ; \quad C = \sqrt[3]{A-1} = \frac{A-1}{B}$$

Bibliografie

1. Balasanian, I., Grigoriu, I., Szep, Al. și Tanczos, A., Buletinul Inst. politehnic Iași, 1974, XX, fasc. 1—2, Secția II Chimie, p. 61.
2. Calistru, C., Balasanian, I., Grigoriu, I., Szep, Al. și Liță, Gh., Rev. chim., 25, nr. 3, 1974, p. 197.
3. Balasanian, I., Grigoriu, I. și Szep, Al., Rev. Chim., **25**, nr. 7, 1974, p. 533.
4. Levenspiel, O., Tehnica reacțiilor în ingineria chimică (Trad. din limba engleză), Ed. tehnică, București, 1967, p. 342.
5. Calistru, C. și Leonte, C. Tehnologia substanțelor anorganice, E.D.P. București, 1972, p. 230.

MARIAN ROMEO CATANĂ

Echilibrarea bilanțurilor de materiale în instalații chimice prin repartizarea automată a erorilor

D.C. 66. 012.2

In the computation of material balances in large chemical plants errors in the flow-measurements occur and implicitly inconsistencies appears which lead to unbalances. In order to eliminate these errors it is necessary to take into account weighted values for the balances. It is advantageous to describe by algorithm these adjustments, the subjective influences being eliminated and the adjustments can be performed with high speed and continuously if a process computer controls the plant.
The proposed algorithm for this adjustment is transposed in a FORTRAN IV program, which achievs the automatic error repartition and adjust the measured and calculated material streams, leading to a reliable material balance. The program has a general feature and may be used to perform material balances of various chemical plants, but it will be used in the supervisory process computer control of a polymerization plant.

Obținerea unor bilanțuri globale de materiale echilibrate constituie o necesitate în cazul tuturor instalațiilor, dar mai ales în cel al instalațiilor dotate cu un calculator de proces.

În cazul unei instalații dotate cu diferite aparate de măsură, erorile de măsură introduse de acestea diferă ca valoare și semn, ceea ce duce, evident, la bilanțuri de materiale care nu se închid.

Repartizarea erorilor, corectarea fluxurilor materiale măsurate și calculate, algoritmizarea și transpunerea într-un program de calcul, scris în FORTRAN IV, constituie obiectul lucrării. Aplicabilitatea programului este exemplificată pe o instalație de polimerizare, care va fi condusă în regim supervizor cu un calculator de proces ce va elabora bilanțul de materiale pe baza acestui program. Programul propus pune la dispoziția programelor de modelare, de reglare, de bilanțuri pe utilaje, valori cît mai exacte ale fluxurilor materiale necesare și este apelat și rulat la cerere sau periodic, la intervale de timp prestabilite.

În unele lucrări de specialitate se menționează programe generale de calcul al bilanțurilor materiale [1], care necesită însă calcule preliminare efectuate manual sau alte programe auxiliare cuplate cu ele, iar în altele sînt prezentate algoritme de calcul al bilanțurilor pe componente [2] sau pe utilaje [3], care elimină și valorile improbabile obținute la defectarea aparatelor de măsură.

S-a preferat un algoritm cu un grad ridicat de aplicabilitate la instalații complexe ce conțin un număr important de utilaje. Algoritmul nu este condiționat de prelucrări de date anterioare și nici de legături cu alte algoritme programate. Problema ce trebuie rezolvată în cadrul algoritmului propus este o problemă de optim.

1. Aspecte teoretice

Punctul de plecare a algoritmului îl constituie schema tehnologică a instalației considerate. Pe schemă se notează debitele măsurate, măsurătorile pe conducte paralele comasîndu-se. Se definesc ca „noduri" punctele unde se despart sau unde se unesc fluxuri materiale, indiferent dacă acestea sînt ramificații de conducte sau utilaje tehnologice.

Măsurătorile succesive se despart prin noduri, iar nodurile cu valori intermediare neinteresante se unesc de preferință într-un singur nod. Odată stabilite nodurile, se construiește graful redus al instalației, pe care se notează debitele măsurate. Pentru fiecare nod se scrie o ecuație de bilanț, și rezultă atîtea ecuații cîte noduri conține graful redus al instalației. Ecuațiile de bilanț au următoarea formă:

$$\sum_{j=1}^{n_1} a_{ij}x_j + \sum_{j=n_1+1}^{n} a_{ij}x_j = 0, \qquad (1)$$

unde:

- n_1 este numărul debitelor măsurate;
- n — numărul total al debitelor (măsurate + nemăsurate);
- a_{ij} — coeficienții logici de bilanț, care pot fi numai —1, 0 sau +1, după cum debitele respective ies, nu participă la bilanț sau intră în nodul în jurul căruia se face bilanțarea ($i = 1, 2, \ldots k$);
- k — numărul total de noduri;
- x_j — valoarea corectată pentru debitele măsurate ($j = 1, 2, \ldots n_1$) și nemăsurate ($j = n_1 + 1, \ldots n$).

Se formulează așadar k ecuații de forma (1), care se scriu matricial sub forma:

$$(A_1, A_2) \times X = V_0 \qquad (2)$$

unde:

A_1 este matricea debitelor măsurate de forma $(k \times n_1)$ și conține coeficienții a_{ij} $(j = 1, 2, \ldots n_1)$;

A_2 — matricea debitelor nemăsurate de forma $(k \times n_2)$ și conține coeficienții a_{ij} $(j = n_1+1, \ldots, n)$;

n_2 — numărul debitelor nemăsurate și se definește astfel $n_2 = n - n_1$;

X — vectorul $(n \times 1)$ al valorilor corectate x_j $(j = 1,2, \ldots, n)$;

V_0 — un vector $(k \times 1)$ de zerouri.

Vectorul valorilor corectate X se poate scrie astfel:

$$X = \begin{pmatrix} X' \\ X'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_{n_1} \\ \vdots \\ x_{n_1+1} \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \tag{3}$$

unde:

X' este vectorul valorilor corectate ale debitelor măsurate;

X'' — vectorul valorilor corectate ale debitelor nemăsurate.

Deoarece valorile măsurate diferă de valorile corectate, ecuațiile (1) cu valorile măsurate se scriu:

$$\sum_{j=1}^{n_1} a_{ij}(m_j + \varepsilon_j) + \sum_{j=n_1+1}^{n} a_{ij}x_j = 0 \tag{4}$$

unde:

m_j este valoarea măsurată a debitului j;

$\varepsilon_j = x_j - m_j$ — corecția ce trebuie efectuată debitului j.

Forma matricială a ecuațiilor (4) este următoarea:

$$(A_1, A_2) \times \begin{pmatrix} M + \varepsilon \\ X'' \end{pmatrix} = V_0, \tag{5}$$

în care:

M este vectorul $(n_1 \times 1)$ al debitelor măsurate m_j;

ε — vectorul $(n_1 \times 1)$ al corecțiilor ε_j.

Pentru găsirea vectorului X al valorilor corectate x_j, se pune problema rezolvării sistemului de ecuații liniare scris sub forma (4) sau (5). Sistemul admite o soluție unică, cînd numărul necunoscutelor este egal cu numărul ecuațiilor. În sistemul de ecuații (5) numărul necunoscutelor este egal cu suma componentelor vectorilor ε și X'', adică este egal cu $n_1 + n_2 = n$, iar numărul ecuațiilor este k, și cum $n > k$, pentru rezolvarea sistemului s-a recurs la un procedeu de optimizare [4], mai precis la rezolvarea unei probleme de minim. Considerente teoretice pot duce la relații suplimentare, acestea luîndu-se în considerare ca restricții.

Funcția al cărei minim se caută rezultă din condiția ca suma pătratelor erorilor să fie minimă, astfel:

$$\varnothing = \sum_{j=1}^{n_1} \varepsilon_j^2/s_j^2 = \min \tag{6}$$

unde:

$\varnothing$ este funcția de optimizat;

s_j^2 — dispersia măsurătorilor debitului j.

Dispersiile măsurătorilor inițiale s_j^2 se deduc din clasele de precizie a aparaturii de măsură. Dispersia măsurătorilor paralele comasate $m_1, \ldots, m_n$ este dată de relația $\sum_{j=1}^{n} s_j^2$. Anumite valori s_j^2 se pot considera egale cu zero, adică valorilor m_j corespunzătoare nu li se vor atribui erori de măsurare.

Pe parcursul exploatării este bine să se facă o urmărire curentă a valorilor ε_j, și astfel erorile considerate ca fiind cele mai probabile dau indicații mai exacte asupra dispersiilor, care apoi trebuie recalculate. În afară de aceasta, urmărirea lor în timp poate da informații suplimentare asupra aparatelor de măsură ca, de exemplu: diferențe mari și semne curent egale ale lui ε_j, indică existența unor erori sistematice de măsurare, sau evoluția constantă pe o curbă a lui ε_j indică declasarea în timp a aparatului.

Ținînd cont de ecuațiile (4) și introducînd multiplicatorii lui Lagrange L_i pentru aceste ecuații, se obține, pentru funcția care trebuie optimizată, următoarea expresie:

$$\varnothing = \sum_{j=1}^{n_1} \varepsilon_j^2/s_j^2 - \sum_{i=1}^{k} 2L_i\left(\sum_{j=1}^{n_1} a_{ij}(m_j + \varepsilon_j) + \sum_{j=n_1+1}^{n} a_{ij}x_j\right) = \min \tag{7}$$

Prima sumă din expresia funcției $\varnothing$ se calculează numai pentru valorile ε_j pentru care $s_j^2 \neq 0$, deoarece, în cazul $s_j^2 = 0$, și $\varepsilon_j = 0$.

Minimul funcției $\varnothing$ se calculează anulînd derivatele sale parțiale:

$$\frac{\partial \varnothing}{\partial \varepsilon_j} = 0 \tag{8}$$

$$\frac{\partial \varnothing}{\partial x_j} = 0 \tag{9}$$

$$\frac{\partial \varnothing}{\partial L_i} = 0 \tag{10}$$

Din relația (8) se deduce:

$$\varepsilon_j = s_j^2 \sum_{i=1}^{k} a_{ij} L_i, (j = 1, \ldots, n_1) \text{ sau } \varepsilon = S \cdot A_1^T \cdot L \tag{8'}$$

unde:

S este matricea diagonală a valorilor s_j^2 de forma $(n_1 \times n_1)$;

T — indicele de transpunere a matricei;

L — vectorul $(k \times 1)$ al multiplicatorului lui Lagrange L_i.

Relația (9) duce la:

$$\sum_{i=1}^{k} a_{ij} L_i = 0, (j = n_1 + 1, \ldots, n) \text{ sau } A_2^T \times L = 0 \tag{9'}$$

Relația (10) este identică cu relația (4). Dacă se consideră valorile debitelor nemăsurate $m_{n_1+1}, \ldots, m_n$ egale cu zero, corecția pentru ele fiind $\varepsilon_j = x_j$, pentru valorile măsurate se poate scrie:

$$\sum_{j=1}^{n_1} a_{ij}\, m_j = r_i \tag{11}$$

unde: r_i este eroarea de închidere a bilanțului în nodul i.

Dacă ecuațiile (11) se scad din ecuațiile (1), se obține o ecuație scrisă matricial de forma:

$$A_1 \cdot \varepsilon + A_2 \cdot X'' = -R \qquad (12)$$

unde: R este vectorul $(k \times 1)$ valorilor r_i.

Introducînd (8′) în (12), împreună cu (9′), se obține următoarea ecuație matricială:

$$\begin{bmatrix} -D(k,k) & -A_2(k,n_2) \\ -A_2^T(n_2,k) & V_o(n_2,n_2) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} L_k \\ X''n_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_k \\ V_o n_2 \end{pmatrix} \qquad (13)$$

unde:

$D_{k,k} = A_1 \times S \times A_1^T$, este o matrice de forma $(k \times k)$;

$V_o n_2, n_2$ — o matrice de zerouri de forma $(n_2 \times n_2)$;

$V_o n_2$ — un vector $(n_2 \times 1)$ de zerouri.

Relația (13) se mai poate scrie astfel:

$$\begin{pmatrix} L \\ X'' \end{pmatrix} = B^{-1} \times \begin{pmatrix} R \\ V_o \end{pmatrix} \qquad (13')$$

unde:

$B = \begin{pmatrix} -D & -A_2 \\ -A_2^T & V_o \end{pmatrix}$ este o matrice de forma $(k + n_2) \times (k + n_2)$;

B^{-1} — inversa matricei B.

Ținînd cont de relația (13′), relația (8′) se scrie astfel:

$$\varepsilon = (D_1, V_o) \times B^{-1} \times \begin{pmatrix} R \\ V_o \end{pmatrix} \qquad (8'')$$

unde $D_1 = S \times A_1^T$, este o matrice de forma $(n_1 \times k)$. Vectorul X'' se poate scrie ținînd cont de (13′):

$$X'' = (V_o, E) \times B^{-1} \times \begin{pmatrix} R \\ V_o \end{pmatrix} \qquad (8''')$$

unde E este matricea unitate de forma: $(n_2 \times n_2)$. Relațiile (8″) și (8‴) se scriu într-o singură relație:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon \\ X'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_1 n_1, k & V_o n_1, n_2 \\ V_o n_2, k & E n_2, n_2 \end{pmatrix} \times B^{-1} \times \begin{pmatrix} R \\ V_o \end{pmatrix} \qquad (14)$$

sau:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon \\ X'' \end{pmatrix} = C \times B^{-1} \times \begin{pmatrix} R \\ V_o \end{pmatrix} \qquad (14')$$

unde:

$C = \begin{pmatrix} D_1 & V_0 \\ V_0 & E \end{pmatrix}$ este o matrice de forma $n \times (k + n_2)$.

Ecuațiile (11) scrise matricial devin:

$$A_1 \times M = R \qquad (11')$$

Ținînd cont de (11′), se poate scrie următoarea relație:

$$\begin{pmatrix} R \\ V_o \end{pmatrix} = A \times M, \qquad (15)$$

unde: $A = \begin{pmatrix} A_1 \\ V_0 \end{pmatrix}$ este o matrice de forma $(k + n_2) \times n_1$.

Cu relația (15), relația (14′) se scrie astfel:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon \\ X'' \end{pmatrix} = C \times B^{-1} \times A \times M \qquad (16)$$

Deoarece este valabilă relația:

$$x_j = m_j + \varepsilon_j$$

se poate scrie relația matricială:

$$X' = M + \varepsilon \qquad (17$$

Ținînd cont de relațiile (16) și (17):

$$X = \begin{pmatrix} X' \\ X'' \end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} E \\ V_o \end{pmatrix} + C \times B^{-1} \times A \right] \times M \qquad (18)$$

sau:

$$X = H \times M \qquad (19)$$

unde:

$H = \begin{pmatrix} E \\ V_o \end{pmatrix} + C \times B^{-1} \times A$ este matricea soluție de forma $(n \times n_1)$.

2. Algoritmul de calcul

Din graful redus al instalației se citesc numărul de noduri k, numărul debitelor măsurate n_1, numărul debitelor nemăsurate n_2 și se calculează valoarea sumelor $n = n_1 + n_2$ și $m = k + n_2$.

Din sistemul de ecuații de bilanț se construiesc matricele A_1 și A_2. Se construiește matricea diagonală S, ce cuprinde dispersiile s_j^2, iar valorile debitelor măsurate constituie vectorul M.

Valorile k, n_1, n_2, n, m, matricile A_1, A_2, S și vectorul M constituie datele inițiale ale algoritmului.

Algoritmul conține următoarele etape:

a) calculul matricilor A_1^T, A_2^T, D_1 și D;

b) construcția matricilor B, C, A și $F1$;

c) calculul matricei-soluție H, cu următorii pași:

— calculul inversei matricei B;

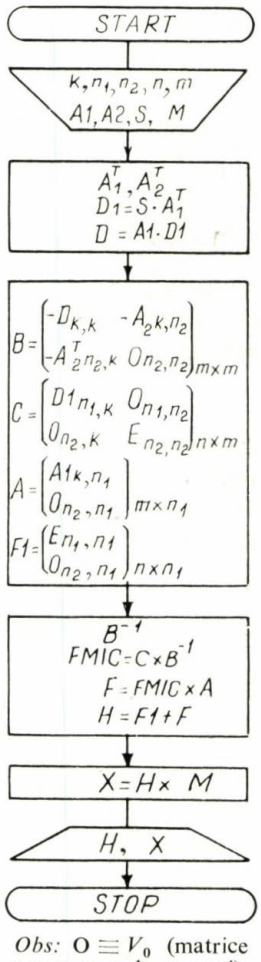
— calculul matricei $FMIC$;

— calculul matricei F;

— calculul matricei H;

d) calculul vectorului valorilor corectate X.

Algoritmul de calcul cu toate etapele lui și notațiile date este ilustrat în organigrama din figura 1.



Obs: O ≡ V_0 (matrice sau vector de zerouri).

Fig. 1

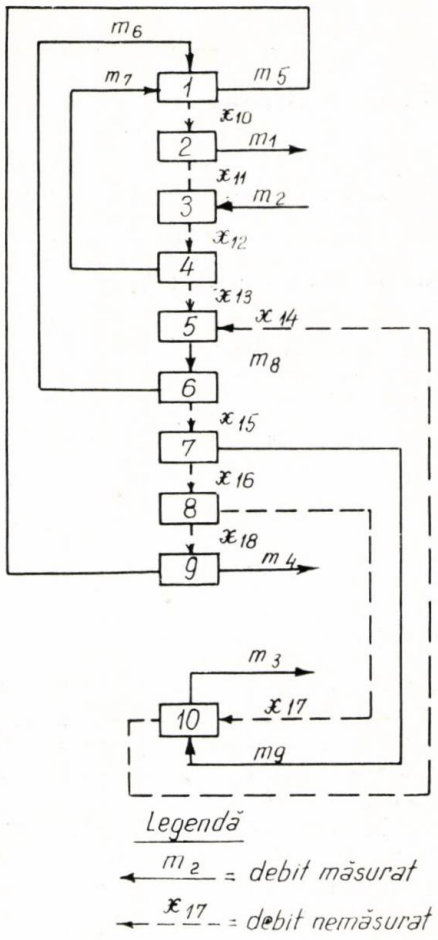


Fig. 2

3. **Descrierea programului de calcul**

Programul de calcul a fost numit PRAEC, a fost scris în FORTRAN IV și a fost rulat pe un calculator de proces IBM 1800 în regim nonproces. Programul ocupă o memorie de 8,5 K cuvinte și necesită 60 s pentru execuție.

Programul are un caracter general și poate calcula bilanțul de materiale pentru orice instalație ce conține pînă la zece noduri ($k \leqslant 10$) și în care numărul fluxurilor măsurate și nemăsurate este mai mic decît douăzeci ($n \leqslant 20$), datorită caracteristicilor tehnice ale echipamentului de calcul utilizat. Este de dorit ca numărul fluxurilor nemăsurate să nu fie prea mare, adică să se măsoare suficiente fluxuri astfel încît să nu se cadă peste o eventuală singularitate a matricei B, singura matrice pentru care se calculează inversa în acest algoritm. Condiția impusă pentru a se evita acest caz este $n_2 < k$. Programul poate fi folosit și în cazul cînd $k > 10$ și $n > 20$, necesitînd modificări în rezervările inițiale de memorie. S-a observat că atunci cînd graful redus al instalației este foarte complex (k foarte mare), se ajunge la situația în care datele problemei nu pot fi aduse decît parțial în memoria internă a calculatorului, și atunci timpul de calcul crește foarte mult.

S-a arătat [4] că algoritmul este cu atît mai exact cu cît raportul n/k este mai mic.

Schema logică a algoritmului din figura 1 a stat la baza elaborării programului de calcul. Prima parte a programului conține instrucțiunile de citire și de scriere a datelor inițiale necesare pentru rezolvarea problemei. Urmează o parte în care se construiesc transpusele matricilor A_1, și A_2, care se folosesc mai departe în calculul matricilor D_1 și D, obținute în urma unor operații de înmulțire de matrici. Programul cuprinde în continuare instrucțiunile de construcție a matricilor B, C, A și F_1. Toate matricile construite sînt matrici cu doi indici, pentru construcție folosindu-se cîte două bucle DO pentru fiecare matrice în parte. Operațiile de transpunere, de adunare și de înmulțire de matrici sînt concepute, de asemenea, pentru matrici dublu indexate.

Urmează calculul matricei inverse lui B, inversarea făcîndu-se prin apelarea la subrutina *MINV* de inversare a matricilor, care folosește metoda Gauss-Jordan. Programul continuă cu înmulțiri de matrici,

Tabelul 1

NODUL:

$$
\begin{array}{ll}
1: & +x_5 + x_6 + x_7 - x_{10} = 0 \\
2: & -x_1 + x_{10} - x_{11} = 0 \\
3: & +x_2 + x_{11} - x_{12} = 0 \\
4: & -x_7 + x_{12} - x_{13} = 0 \\
5: & -x_8 + x_{13} + x_{14} = 0 \\
6: & -x_6 + x_8 - x_{15} = 0 \\
7: & -x_9 + x_{15} - x_{16} = 0 \\
8: & +x_{16} - x_{17} - x_{18} = 0 \\
9: & -x_4 - x_5 + x_{18} = 0 \\
10: & -x_3 + x_9 - x_{14} + x_{17} = 0
\end{array}
$$

$$
A_1 = \begin{pmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & +1 & +1 & +1 & 0 & 0 \\
-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & +1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1
\end{pmatrix};
\qquad
A_2 = \begin{pmatrix}
-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
+1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & +1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & +1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & +1 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & -1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & -1 & -1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & +1 & 0
\end{pmatrix}
$$

pentru determinarea matricilor *FMIC*, *F* și a matricei-soluție *H*. Cu ajutorul matricei *H*, a vectorului *M* și a relației (19) se obține vectorul căutat *X*.

Rezultatele finale se afișează.

4. Exemplu de calcul

Pentru exemplificare s-a ales o instalație complexă, cum este cazul unei instalații de polimerizare, pentru a se ilustra cum în acest caz algoritmul nu poate fi utilizat decît cu ajutorul unui calculator de proces cuplat la instalația respectivă. Efectuarea manuală a calculelor ar fi deosebit de greoaie, practic imposibilă.

În figura 2 este redat graful redus al instalației de polimerizare. Se consideră că bilanțul nu se închide, datorită erorilor de măsură, așa cum se întîmplă în cazuri practice, și se va aplica algoritmul propus.

Din figura 2 rezultă valorile: $k = 10$, $n_1 = 9$, $n_2 = 9$, $n = 18$ și $m = 19$. Pentru simplificare s-au considerat toate dispersiile egale (fără a diminua valabilitatea generală, ele au fost luate ca fiind egale cu 1, excepție făcînd cele pentru valorile m_1, m_2 și m_8 menținute fixe, caz în care dispersiile sînt egale cu 0). Matricea *S* este astfel o matrice diagonală, cu elementele pe diagonală 0, 0, +1; +1; +1; +1; +1; 0; +1.

Sistemul de ecuații de bilanț scrise pe baza grafului redus al instalației din figura 2 se găsește în tabelul 1.

Cu ajutorul sistemului din tabelul 1, matricile A_1 și A_2 se pot scrie foarte ușor.

Vectorul valorilor măsurate *M*, ai cărui termeni se găsesc în tabelul 3, constituie, împreună cu matricile A_1, A_2, *S* și valorile *k*, n_1, n_2, *n*, *m*, datele inițiale necesare calculului. În decursul calculului au loc inversarea matricei *B*, care este o matrice de forma(19×19), precum și înmulțiri de matrici, cum ar fi $C \times B^{-1}$, care, datorită formei mari a matricilor *C* (18×19) și B^{-1} (19×19), devin deosebit de greu de calculat manual, dar care, în condițiile existenței unui calculator de proces, se vor efectua ușor și rapid.

Matricea soluției *H* se găsește în tabelul 2, iar vectorii valorilor corectate *X* și necorectate se găsesc în tabelul 3.

De aici, se poate observa ușor că, în cazul în care nu se folosește algoritmul propus, se obțin valori care duc la neconcordanțe în bilanțul de materiale, acesta fiind dezechilibrat (valorile din coloana „valori necorectate" tabela 3).

În cazul folosirii algoritmului propus, erorile sînt eliminate, bilanțul se închide, modificîndu-se corespunzător valorile m_3, m_4, x_{17} și x_{18}, erorile fiind repartizate automat.

Evident, precizia cu care sînt determinate dispersiile influențează precizia rezultatelor, o determinare mai exactă a dispersiilor s_j^2 putînd duce la o repartizare mai corectă a erorilor.

Stabilirea matricei *S* pe cale experimentală dă o siguranță sporită în precizia rezultatelor, dar stabilirea ei pe această cale este de foarte multe ori anevoioasă și greoaie, fapt pentru care se preferă în primă aproximație determinarea dispersiilor s_j^2 din clasele de precizie a aparatelor de măsură.

Tabelul 2

MATRICEA SOLUȚIE *H*

$$H = \begin{pmatrix}
1,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 \\
0,0 & 1,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 \\
-0,5 & 0,5 & 0,5 & -0,5 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 \\
-0,5 & 0,5 & -0,5 & 0,5 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 \\
0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 1,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 \\
0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 1,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 \\
0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 1,0 & 0,0 & 0,0 \\
0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 1,0 & 0,0 \\
0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 1,0 \\
0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 1,0 & 1,0 & 1,0 & 0,0 & 0,0 \\
-1,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 1,0 & 1,0 & 1,0 & 0,0 & 0,0 \\
-1,0 & 1,0 & 0,0 & 0,0 & 1,0 & 1,0 & 1,0 & 0,0 & 0,0 \\
-1,0 & 1,0 & 0,0 & 0,0 & 1,0 & 1,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 \\
1,0 & -1,0 & 0,0 & 0,0 & -1,0 & -1,0 & 0,0 & 1,0 & 0,0 \\
0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & -1,0 & 0,0 & 1,0 & 0,0 \\
0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & -1,0 & 0,0 & 1,0 & -1,0 \\
0,5 & -0,5 & 0,5 & -0,5 & -1,0 & -1,0 & 0,0 & 1,0 & -1,0 \\
-0,5 & 0,5 & -0,5 & 0,5 & 1,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0
\end{pmatrix}$$

Tabelul 3

Natura valorii	Denumirea valorii	Valorile necorectate	Vectorul valorilor corectate *X*
Măsurate	m_1	48,50	48,50
	m_2	625,00	625,00
	m_3	10,00	8,25
	m_4	570,00	568,25
	m_5	515,00	515,00
	m_6	80,00	80,00
	m_7	48,00	48,00
	m_8	3.750,00	3.750,00
	m_9	495,00	495,00
Calculate	x_{10}	643,00	643,00
	x_{11}	594,50	594,50
	x_{12}	1.219,50	1.219,50
	x_{13}	1.171,50	1.171,50
	x_{14}	2.578,50	2.578,50
	x_{15}	3.670,00	3.670,00
	x_{16}	3.175,00	3.175,00
	x_{17}	2.090,00	2.091,75
	x_{18}	1.085,00	1.083,25

5. Concluzii

În conducerea unei instalații de polimerizare cu un calculator de proces, acest program are următoarele funcțiuni on-line:

— elaborarea datelor de bilanț necesare programelor de protocolare;

— calculul debitelor de intrare pentru modelele matematice ale diferitelor utilaje din instalație;

— calculul unor debite necesare modelelor de transfer termic în unele puncte ale instalației;

— furnizarea unor date necesare programelor de optimizare, cum ar fi minimizarea recirculărilor în afara instalației, maximizarea cantității de produs final etc.

Bibliografie

1. Rosen, E. M., Chem. Eng. Progr. **58**, nr. 10, oct. 1962, p. 69—73.
2. Murthy, A. K. S., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. **12**, nr. 3, 1973, p. 246.
3. Nogita, S., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. **11**, nr. 2, 1972, p. 197.
4. Ackermann, W. G., Messen, Steurn, Regeln, **14**, nr. 2, 1971, p. 70.

* * *

MIHAI ABRUDEAN
DAMIAN AXENTE
AUREL BÂLDEA

Reactor pentru cracarea continuă a oxidului de azot în arc electric

D.C. 66.023 : 661.98

A study of a reactor for continuous cracking of the nitric oxide in an electric discharge of alternate high voltage current (4000—9000 volts) is discussed.
The influence of the current voltage and of the gap between the platinum electrodes and of the feeding flow — rate of the nitric oxide on the $NO \rightarrow NO_2$ conversion is determined.
The amount of nitrogen dioxide produced by electric discharge is highly influence by the geometrical parameters of the reactor (i.e. introduction system in the discharge the gap between electrodes and internal geometry) and electrical parameters.

Descompunerea oxidului de azot sub acțiunea efluviilor electrice și a arcului electric a fost studiată de mai mulți autori, care au stabilit atît parametrii electrici, cît și cinetica reacțiilor chimice care au loc [1—4].

În această lucrare se studiază un reactor pentru cracarea continuă a oxidului de azot la presiune atmosferică, în arc electric de curent alternativ și înaltă tensiune.

Prin trecerea oxidului de azot prin arc electric (4 000—9 000 V) între doi electrozi de platină are loc descompunerea lui, cu formare de azot și oxigen elementar, care în etapa următoare reacționează cu oxidul de azot rămas, conform reacțiilor:

$$2\ NO \xrightarrow[\text{electrozi Pt}]{\text{arc electric}} N_2 + O_2 \qquad (1)$$

$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2 \qquad (2)$$

$$4\ NO \rightarrow 2\ NO_2 + N_2 \qquad (3)$$

Partea experimentală

Reactorul de cracare, instalația folosită pentru alimentarea lui cu oxizi de azot și energie electrică, precum și turnul de absorbție a bioxidului de azot format sînt prezentate în figura 1.

Oxidul de azot necesar experiențelor a fost obținut în refluxorul *1* (flg. 1) [5, 6], prin reacția dintre acid azotic diluat (5—7 M) și bioxid de sulf:

$$2\ HNO_3 + 3\ SO_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ NO + 3\ H_2SO_4 \qquad (4)$$

$$2\ HNO_3 + SO_2 \rightarrow 2\ NO_2 + H_2SO_4 \qquad (5)$$

Amestecul gazos obținut (reacțiile 4 și 5) din acid azotic 5—7 M conține 1—3% NO_2 (N_2O_4) [4]. Pentru datele experimentale ce vor fi prezentate în figura 5, bioxidul de azot a fost reținut prin barbotarea amestecului de NO, NO_2 în acid sulfuric concentrat (vasul spălător *2*, fig. 1). Deoarece amestecul gazos conține cantități reduse de bioxid de azot, cantitatea de oxid de azot ce se reține în acest caz în acidul sulfuric a fost neglijată, fiind sub limita erorilor de măsurare a debitelor de fluide, tensiunii în arc etc.

Reactorul de cracare *3* (fig. 1), din sticlă Pyrex, (lungime 250 mm, diametru interior ∅ = 50 mm) este prevăzut cu o cămașă de termostatare la 25°C. Cei doi electrozi laterali (din oțel V2A, cu capete de platină în formă de disc, ∅ = 4 mm) sînt introduși în reactor prin intermediul a două șlifuri N 14, așezate la 50 mm de la baza reactorului.

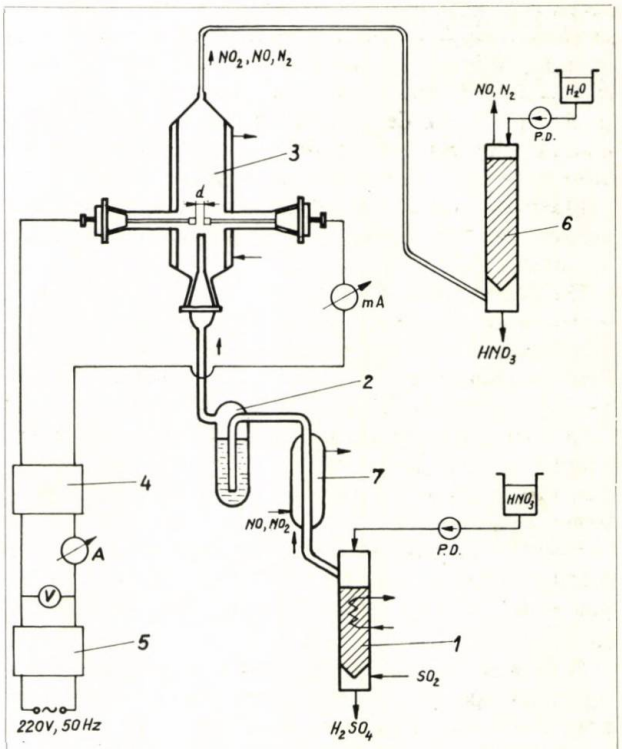


Fig. 1. Reactor și instalație pentru studiul cracării oxidului de azot în arc electric:

1 — refluxor pentru obținerea oxidului de azot; *2* — vas spălător cu acid sulfuric concentrat; *3* — reactor de cracare în arc; *4* — transformator ridicător de tensiune; *5* — autotransformator; *6* — turn de absorbție a bioxidului de azot; *7* — refrigerent pentru reținerea acidului azotic.

Arcul electric este realizat cu ajutorul unui transformator ridicător de tensiune TMUS 9/III, cu raport de transformare 41, folosit pentru firme luminoase *4* (fig. 1), alimentat prin intermediul unui autotransformator *5* de la rețeaua de 220 V, 50 Hz. Controlul parametrilor electrici ai arcului: tensiunea și intensitatea curentului din primarul transformatorului, precum și intensitatea curentului din circuitul arcului electric, se realizează cu voltmetrul, ampermetrul și miliampermetrul, legate ca în figura 1.

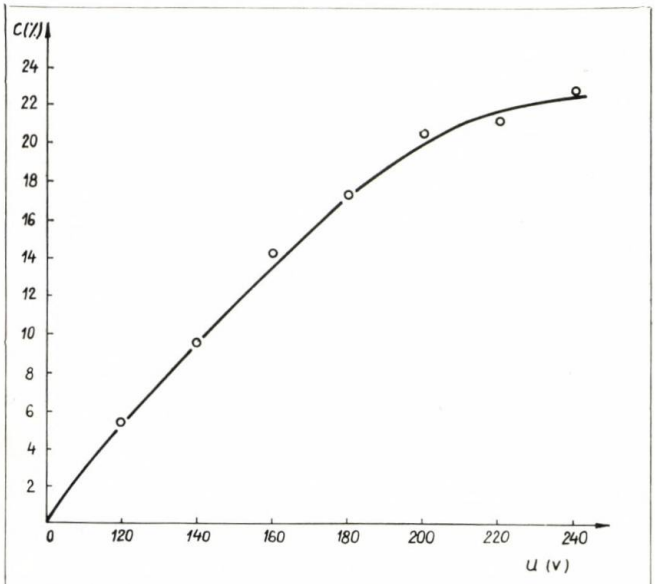


Fig. 2. Variația conversiei (C%) cu tensiunea (*U*) curentului din primarul transformatorului. D_{NO} = = 1,334 mol/h; d = 4,7 mm; D_{H_2O} = 150 ml/h. Reactor cu suflaj direct în arc.

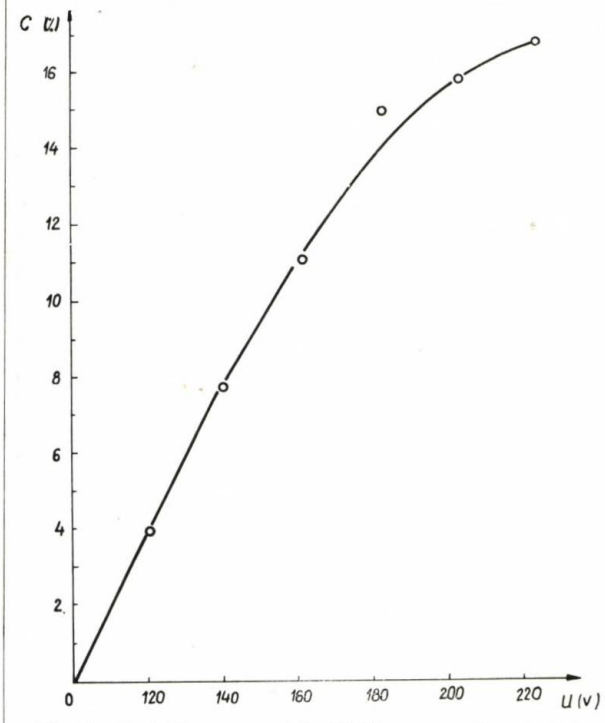


Fig. 3. Variația conversiei (C%) cu tensiunea (*U*) curentului din primarul transformatorului. D_{NO} = = 3,285 mol/h; d = 10 mm; D_{H_2O} = 300 ml/h. Reactor fără suflaj direct în arc.

Amestecul de gaze NO, NO_2 și N_2 care părăsesc reactorul de cracare, intră la baza unui turn de absorbție *6* (lungimea 800 mm, diametrul interior ∅ = 20 mm) cu umplutură Helipak (1,8 × 1,8 × × 0,2 mm) [6], unde bioxidul de azot este reținut cantitativ prin reacție cu apa, cu formare de acid azotic și oxid de azot:

$$3\ NO_2 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 + NO \qquad (6)$$

Controlul reacțiilor care au loc în reactorul de cracare se realizează prin determinarea debitului de acid azotic obținut în turnul de absorbție *6* (cunoscînd debitul de apă D_{H_2O}) și a concentrației lui (dozare volumetrică).

Acidul azotic care intră în refluxorul *1*, precum și apa din turnul de absorbție *6* sînt dozate cu ajutorul a două micropompe *PD* (fig. 1).

Rezultate și discuții

În studiul reactorului de cracare s-au urmărit:

a. Variația conversiei oxidului de azot în bioxid de azot, conform reacției globale (3), în funcție de tensiunea de alimentare a arcului electric, menținînd constante debitul de alimentare cu oxid de azot și distanța dintre electrozi d (fig. 1). Conversia este dată de relația:

$$C = \frac{D_{NO_2}}{D_{NO}} \cdot 100 \qquad (7)$$

unde: C este conversia oxidului de azot, %; D_{NO_2} — debitul de bioxid de azot produs în arc, conform reacției (3), mol/h. El s-a obținut prin determinarea

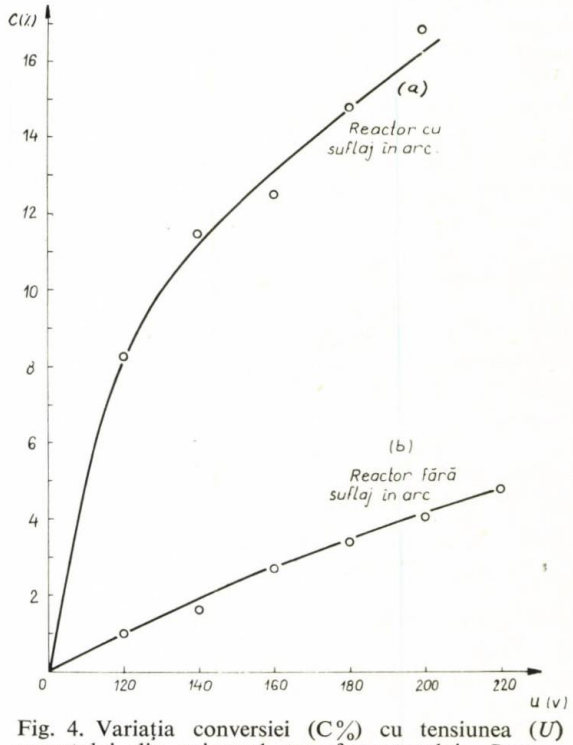


Fig. 4. Variația conversiei (C%) cu tensiunea (*U*) curentului din primarul transformatorului. D_{NO} = = 3,4 mol/h; d = 4,7 mm; D_{H_2O} = 300 ml/h; *a* — reactor cu suflaj direct în arc; *b* — reactor fără suflaj direct în arc.

debitului de acid azotic rezultat prin absorbția în apă a bioxidului de azot produs în arc (*6*). Debitul de acid azotic obținut în turnul de absorbție, fără ca arcul electric să fie pornit (proba-martor), a fost scăzut din debitul de acid azotic rezultat la funcționarea arcului, pentru toate datele experimentale prezentate în această lucrare. D_{NO} este debitul de oxid de azot (mol/h) pentru alimentarea reactorului de cracare. El este egal cu debitul de acid azotic (mol/h) cu care se alimentează refluxorul (*1*), minus debitul de acid azotic obținut în turnul de absorbție, fără ca arcul să fie pornit (proba-martor).

În figura 2 este prezentată variația conversiei C (7) în funcție de tensiunea (U) curentului din primarul transformatorului de înaltă tensiune, pentru: d = = 4,7 mm, D_{NO} = 1,334 mol/h, debitul de apă din turnul de absorbție, D_{H_2O} = 150 ml/h. În această experiență s-a utilizat reactorul de cracare din figura 1, gazele fiind suflate direct în arcul electric.

Variația conversiei cu tensiunea (U) (fig. 3) a fost urmărită, de asemenea, într-un reactor de cracare în care gazele nu sînt suflate direct în arc, ci sînt admise la baza reactorului. Distanța dintre electrozi a fost d = 10 mm, D_{NO} = 3,285 mol/h și D_{H_2O} = = 300 ml/h.

Pentru a se determina care dintre cele două moduri de introducere a gazelor în reactorul de cracare este cel mai eficient, s-au obținut datele experimentale prezentate în figura 4: curba *a* pentru reactorul cu introducere directă în arc, curba *b* pentru reactorul cu admisia gazelor la baza lui. Distanța dintre electrozi a fost d = 4,7 mm, D_{NO} = 3,4 mol/h, iar D_{H_2O} = 300 ml/h.

În figura 5, este prezentată variația conversiei în funcție de tensiunea U, cînd reactorul de cracare este alimentat la bază cu oxid de azot purificat de bioxid de azot (reținut în vasul spălător 2 fig. 1), pentru d = 10 mm, D_{NO} = 1,667 mol/h și D_{H_2O} = 180 ml/h.

b. Variația conversiei oxidului de azot în funcție de debitul de alimentare cu oxid de azot a reactorului de cracare, pentru aceeași tensiune U = 180 V și aceeași distanță între electrozi d = 4,7 mm, este prezentată în figura 6. Oxidul de azot a fost introdus direct în arcul electric, iar debitul apei în turnul de absorbție a fost D_{H_2O} = 150 ml/h.

c. Variația conversiei cu distanța dintre electrozi, la același debit de alimentare cu oxid de azot D_{NO} = 1,37 mol/h și aceeași tensiune U = 180 V, este prezentată în figura 7; oxidul de azot a fost introdus direct în arcul electric și D_{H_2O} = 150 ml/h.

Din datele experimentale prezentate se pot trage următoarele concluzii cu privire la funcționarea reactorului pentru cracarea continuă în arc electric a oxidului de azot.

1. Conversia oxidului de azot la bioxid de azot crește aproximativ liniar cu tensiunea între 4 800 și 9 000 V, pentru ambele moduri de introducere a gazului în reactor (fig. 2 și 3). (În lucrarea aceasta nu s-a studiat domeniul de tensiune peste 9 000 V).

2. În cazul alimentării reactorului cu oxid de azot pur (fig. 5), conversia, urmează aceeași variație cu tensiunea, în domeniul studiat.

3. Introducerea oxidului de azot direct în flacăra arcului electric (fig. 1) mărește conversia de 4,35 ori la 180 V (fig. 4). Această comportare era de așteptat,

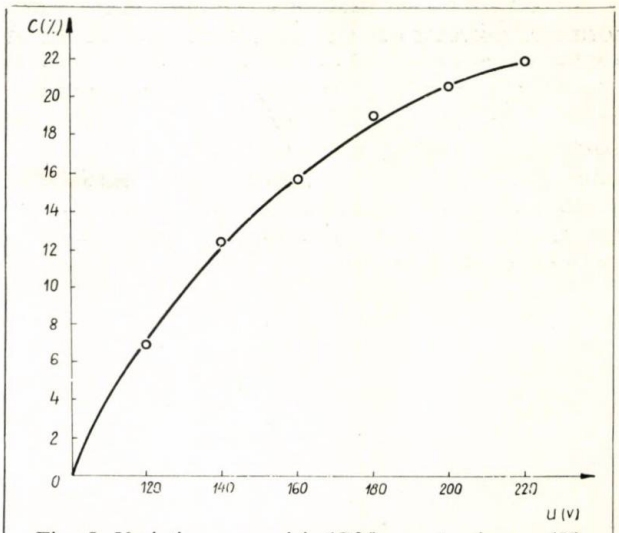


Fig. 5. Variația conversiei (C%) cu tensiunea (U) curentului din primarul transformatorului. D_{NO} = = 1,667 mol/h; d = 10 mm; D_{H_2O} = 180 ml/h. Reactor fără suflaj direct în arc.

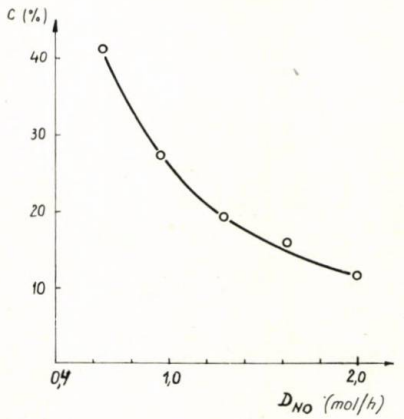


Fig. 6. Variația conversiei (C%) cu debitul oxidului de azot (D_{NO}). U = 180 V; d = 4,7 mm; D_{H_2O} = = 150 ml/h. Reactor cu suflaj direct în arc.

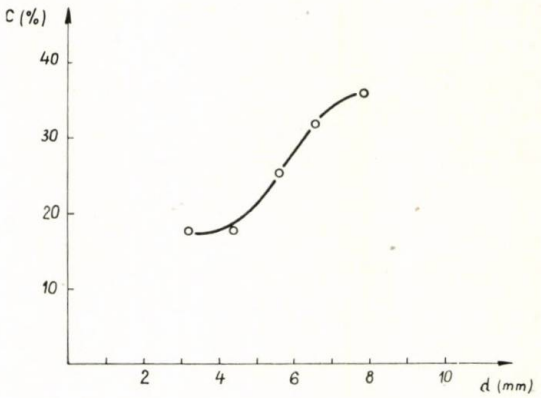


Fig. 7. Variația conversiei (C%) cu distanța dintre electrozi (d). D_{NO} = 1,37 mol/h; U = 180 V; D_{H_2O} = = 150 ml/h. Reactor cu suflaj direct în arc.

deoarece prin introducerea directă a oxidului de azot în arc electric, cea mai mare cantitate de gaz străbate zona dintre cei doi electrozi. În cazul admisiei la baza reactorului, numai o mică parte din gaz intră în zona flăcării arcului electric. Admisia oxidului de azot la baza reactorului permite funcționarea

Tabelul 1

VARIAȚIA CONVERSIEI ȘI A DEBITULUI DE BIOXID DE AZOT PRODUS ÎN ARCUL ELECTRIC ÎN FUNCȚIE DE DEBITUL DE OXID DE AZOT. $U = 180$ V; $d = 4{,}7$ mm,; $D_{H_2O} = 150$ ml/h. REACTOR CU SUFLAJ DIRECT ÎN ARC.

Debit NO, mol/h	C, %	Debit NO_2, mol/h
0,6448	41,4	0,267
0,961	27,3	0,263
1,29	19,2	0,248
1,637	15,8	0,258
1,996	11,5	0,225

stabilă a arcului electric la debite mai mari, decît în cazul alimentării directe în arcul electric.

4. Mărirea distanței dintre electrozi provoacă creșterea conversiei (fig. 7), datorită măririi suprafeței arcului electric și, implicit, a cantității de oxid de azot care îl străbate. Tensiunea de aprindere a arcului electric crește odată cu distanța dintre electrozi și cu debitul oxidului de azot. Distanța maximă dintre electrozi ($d = 8$ mm) pentru reactorul de alimentare directă în arc a fost limitată de tensiunea din secundarul transformatorului (9 000 V).

5. Conversia scade exponențial cu debitul de alimentare a reactorului de cracare (fig. 6): cantitatea de bioxid de azot produs în arc nu depinde practic de debitul de oxid de azot de alimentare (tabelul 1). Datele prezentate în tabelul 1 au fost obținute în aceleași condiții ca și cele din figura 6: oxidul de azot a fost introdus direct în arcul electric, tensiunea $U = 180$ V, distanța dintre electrozi $d = 4{,}7$ mm și debitul de apă a fost $D_{H_2O} = 150$ ml/h.

Rezultă că parametrii geometrici: modul de introducere a oxidului de azot în arc, distanța dintre electrozi, geometria interioară a reactorului și parametrii electrici ai arcului electric sînt determinanți pentru mărimea conversiei oxidului de azot în bioxid de azot.

Bibliografie

1. Bes, R., Lacoste, G. și Mahenc, I., J. Chim. Phys. **67**, 1970 p. 731.
2. Taylor, T. I., J. Chim. Phys. **60**, 1963, p. 156.
3. Paul, S. D. și Krishnan, M. S., Indian J. Chem., **3**, 1965, p. 230.
4. Saxena, S. C. și Taylor, T. I., J. Phys. Chem., **66**, 1962, p. 1400.
5. Axente, D. Rev. Chimie **29**, 1969, p. 592.
6. Axente, D., Fodor, T., Mercea, V. și Peculea, M., Rev. Roum. Chim. **13**, 1968, p. 707.

* * *

recenzie

F. BADEA și F. KEREK: **Stereochimie** Editura științifică, București, 1974, 325 p.

„Stereochimie", lucrarea dr. ing. F. Badea, conferențiar la Facultatea de inginerie chimică de la Institutul de chimie din cadrul Institutului politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej" din București, și a dr. F. Kerek, asistent la Facultatea de chimie de la Institutul politehnic „Traian Vuia" din Timișoara, este prima de acest fel care apare în limba română. Este un merit al celor doi autori, cunoscuți specialiști în domeniul chimiei organice, care s-au preocupat să ofere chimiștilor din țara noastră o astfel de lucrare, ce reprezintă rodul selectării unei vaste literaturi de specialitate (circa 500 de indicații bibliografice, inclusiv cele apărute în anul 1973). Din această bibliografie autorii au reușit să prezinte, într-un număr relativ restrîns de pagini, tot ceea ce este fundamental, nou și util în acest domeniu. În literatura de specialitate din străinătate acest subiect este tratat în multe articole și tratate, multe în extenso.

Este salutară inițiativa Editurii științifice, care a înscris în planul său editorial apariția unei astfel de lucrări care completează seria de monografii din domeniul chimiei apărute în țara noastră.

Teoria stereochimică în formularea ei modernă a fost enunțată concomitent în Olanda de către Jacobus H. Van't Hoff și în Franța, de către Jules A. Le Bel acum o sută de ani, care au arătat că cele patru valențe ale atomului de carbon sînt orientate spre vîrfurile unui tetraedru regulat, în centru aflîndu-se atomul de carbon. De asemenea de numele marelui chimist francez Louis Pasteur sînt legate primele lucrări sistematice de stereochimie organică începute încă din anul 1847.

Volumul este împărțit în șase capitole, echilibrate ca număr de pagini. La rîndul său fiecare capitol este împărțit în subcapitole principale.

În primul capitol se prezintă structura tridimensională a moleculelor, cu subcapitolele: obiectul stereochimiei, istoric, fundamentarea teoretică a stereochimiei, geometria moleculară, stereoizomeria. Capitolul al doilea tratează simetria compușilor organici, și anume: introducere, simetrie-elemente de simetrie, operații de simetrie, produsul a două sau mai multor operații de simetrie, clasificarea moleculelor în grupuri punctuale, identificarea grupului punctual molecular, tabele de multiplicare, aplicațiile teoriei grupurilor la probleme de chimie. Capitolul al treilea este consacrat nomenclaturii stereochimice în subcapitolele: importanța unei nomenclaturi stereochimice adecvate, convenția de proiecție Fisher, chiralitatea moleculară, convenția R—S pentru specificitatea chiralității moleculare, simbolizarea conformațiilor, simbolizarea *cis-trans* (Z—E) a diastereoizomerilor prochiralitate, enantiotropie, diastereotopie.

Capitolul al patrulea se ocupă de enantiomerie. Se prezintă diversele aspecte ale acestui subiect ca: proprietăți enantiomere, metode chiroptice, aplicațiile stereochimice ale metodelor chiroptice, puritatea enantiomeră, proprietățile formelor racemice.

În capitolul al cincilea se pune accentul pe conformeri și analiza conformațională insistîndu-se asupra unor subcapitole, ca: conformeri stabili-rotație moleculară, conformeri stabili ai unor derivați organici saturați, conformația unor sisteme nesaturate, polichiralitatea (diastereoizomeria optică), calculul geometriilor stabile, proprietăți moleculare determinate de echilibrele conformaționale.

Proceselor stereospecifice le este dedicat ultimul capitol al lucrării. În mai multe subcapitole se descriu intermediarii de reacție și stările de tranziție, interconversia formelor enantiomere și racemizarea, interconversia diastereoizomerilor, obținerea stereoizomerilor și stereochimia dinamică astăzi.

La sfîrșitul fiecărui capitol există un subcapitol cu probleme, iar pentru facilitarea consultării lucrării la finele acesteia, un indice de subiecte.

Bibliografia este indicată sub forma unor note de picior ceea ce ușurează parcurgerea volumului.

Lucrarea, scrisă într-un limbaj ușor accesibil tuturor categoriilor de specialiști, se adresează atît chimiștilor și inginerilor din laboratoarele de cercetare și învățămînt de toate gradele, cît și celor ce lucrează în industrie, în special în sinteză organică fină; ea este utilă de asemenea, biochimiștilor și farmaciștilor, studenților și tuturor celor interesați de cunoaștere a aspectelor moderne ale chimiei organice.

VSEVOLOD RADCENCO

Studiul ireversibilității proceselor de lucru ale detentoarelor cu piston. I.

D.C. 621.572

An original method of determining the losses caused by the irreversibility of the working processes of piston detentors based on exergy is presented. A new criterion for estimating the economic efficiency of piston detentors taking also into account the temperature level of the gas admitted into the cylinder is suggested. On the basis of the energetic-exergetic balance of the piston detentor, a comparative study is carried out on the performances of piston detentors working at different temperature levels.

Realizarea unor detentoare cu piston cu caracteristici constructive și funcționale superioare este indisolubil legată de perfecționarea metodelor de investigație la nivelul proceselor de lucru care se desfășoară în aceste mașini. Din acest punct de vedere, se remarcă faptul că studiile teoretice publicate în ultima perioadă de timp fac apel din ce în ce mai mult și la consecințele celui de-al doilea principiu al termodinamicii, care se referă la pierderile provocate de ireversibilitate. Se poate afirma, deci, că îmbunătățirea economicității detentoarelor cu piston presupune, printre altele, și reducerea efectelor ireversibilității interne și externe a proceselor de lucru ale acestor mașini.

Abordarea teoriei detentoarelor cu piston prin prisma ireversibilității [1] trebuie să se axeze pe faptul că aceste mașini au trăsături specifice în raport cu alte tipuri de mașini termice și frigorifice. Într-adevăr, efectul frigorific realizat prin destinderea gazului în cilindrul detentorului constituie efectul principal al mașinii în raport cu efectul mecanic la arbore, care poate fi considerat secundar.

Cauzele care provoacă ireversibilitatea proceselor de lucru ale detentorului cu piston

Diagrama generală de calcul al detentorului cu piston cu supape de admisie și evacuare este arătată în figura 1. Ipotezele simplificatoare care definesc această diagramă, notațiile utilizate și relațiile de calcul stabilite pe baza schematizărilor originale ale proceselor de umplere și evacuare sînt precizate în lucrarea [2].

Pentru precizarea cauzelor care provoacă ireversibilitatea proceselor de lucru se procedează la schematizarea evoluției unui kilogram de gaz prin cilindrul detentorului cu piston, în diagrama $T - s$, arătată în figura 2. Notînd cu p_o, T_o parametrii mediului ambiant și cu $p_1 \gg p_o$, $T_1 < T_o$ — parametrii gazului din conducta de admisie a detentorului, rezultă că starea inițială a gazului este definită de punctul 1. Urmează laminarea $1-1'$ în supapa de admisie, care reduce presiunea la valoarea $p_a = p_1 - \Delta p_a$. Datorită ireversibilității laminării entropia crește cu Δs_{ia}. În continuare, are loc procesul de umplere 1'—a, în timpul căruia, în anumite condiții, temperatura finală T_a poate depăși temperatura inițială T_1. Datorită

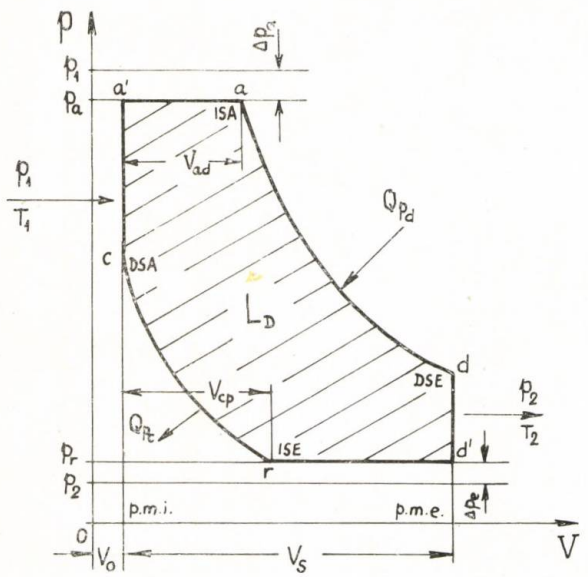


Fig. 1

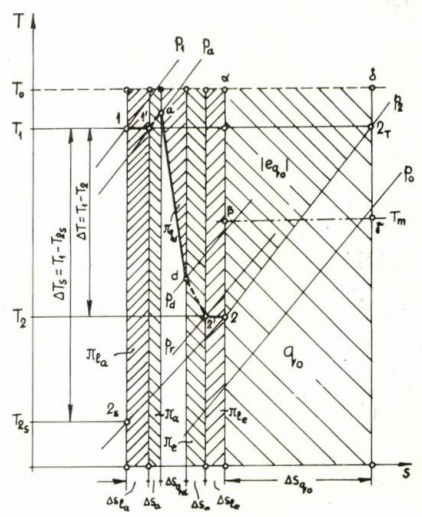


Fig. 2

ireversibilității umplerii și schimbului de căldură cu pereții, entropia gazului crește cu Δs_a. În procesul de destindere $a - d$, datorită aportului de căldură q_d, entropia crește cu Δs_{q_d}. În timpul evacuării $d - 2'$, datorită ireversibilității procesului și schimbului de căldură cu pereții entropia crește cu Δs_e. Prin laminarea $2' - 2$ în supapa de evacuare presiunea scade la valoarea $p_2 = p_r - \Delta p_e > p_o$; ireversibilitatea laminării determină creșterea entropiei cu Δs_{l_e}.

În concluzie, la nivelul diagramei de calcul, cauzele care provoacă ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru sînt următoarele:

— ireversibilitatea internă a procesului de laminare a gazului în organele de distribuție ale detentorului;

— ireversibilitatea internă a proceselor de umplere și evacuare, consecință a diferențelor finite de presiune și de temperatură care caracterizează aceste procese;

— ireversibilitatea externă a proceselor de umplere, destindere și evacuare, provocată de transferul de căldură la diferențe finite variabile de temperatură între gaz și mediul exterior.

Se observă că, datorită ireversibilității proceselor de lucru, scăderea temperaturii în procesul real $\Delta T = T_1 - T_2$ este inferioară scăderii izentropice de temperatură $\Delta T_s = T_1 - T_{2s}$; raportul celor două segmente definește, în cazul gazului perfect, chiar randamentul adiabatic al detentorului cu piston:

$$\eta_{ad} = \frac{\Delta i}{\Delta i_s} = \frac{\Delta T}{\Delta T_s} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_{2s}} = \frac{1 - \theta}{1 - \Pi^{\frac{1-k}{k}}} \tag{1}$$

unde T_{2s} reprezintă temperatura gazului la finele unei destinderi izentropice în intervalul de presiuni definit de raportul $\Pi = p_1/p_2$, iar $\theta = \frac{T_2}{T_1}$.

Bilanțul pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale detentorului cu piston

Se procedează inițial la integrarea bilanțului energetic între starea inițială 1 a gazului aflat în conducta de admisie și starea finală 2 a gazului din conducta de evacuare:

$$\Sigma q = \Delta i + l_D \tag{2}$$

unde Δi reprezintă scăderea entalpiei gazului ca urmare a schimburilor de căldură Σq și a efectuării lucrului mecanic l_D.

Se exprimă bilanțul entropic:

$$\Delta s = \Sigma \Delta s_q + \Sigma \Delta s_{ir} \tag{3}$$

în care Δs reprezintă creșterea entropiei gazului la trecerea prin detentor, ca urmare a schimburilor de căldură $\Sigma \Delta s_q$ și a ireversibilității interne a proceselor de lucru $\Sigma \Delta s_{ir}$.

Se ține seamă de teorema Gouy-Stodola, care definește pierderea provocată de ireversibilitatea internă a unui proces adiabatic:

$$\pi_{ir} = T_o \cdot \Delta s_{ir} \tag{4}$$

Corelînd ecuațiile de bilanț energetic și entropic, pe baza relației (4) se obține:

$$\Sigma q - T_o \Sigma \Delta s_q = \Delta i - T_o \cdot \Delta s + l_D + T_o \Sigma \Delta s_{ir} \tag{5}$$

Se notează cu:

$$\Sigma e_q = \Sigma q - T_o \Sigma \Delta s_q = e_{q_a} + e_{q_d} + e_{q_e} \tag{6}$$

suma exergiilor căldurilor schimbate de gaz cu exteriorul în procesele de umplere, destindere și evacuare;

$$\Delta e = \Delta i - T_o \cdot \Delta s \tag{7}$$

scăderea exergiei agentului la trecerea prin detentor;

$$\Sigma \pi_{ir} = T_o \Sigma \Delta s_{ir} = \Sigma T_o \cdot \Delta s_{ir} = \pi_{ir_a} + \pi_{ir_e} \tag{8}$$

suma pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă a proceselor de umplere și evacuare.

Ca urmare, ecuația (5) devine:

$$\Sigma e_q = \Delta e + l_D + \Sigma \pi_{ir} \tag{9}$$

Se observă că (fig. 2):

$$q_o = i_{2_T} - i_2 = i_1 - i_2 = c_p (T_1 - T_2) \tag{10}$$

reprezintă puterea frigorifică specifică a gazului;

$$\Delta s_{q_o} = c_p \ln \frac{T_{2_T}}{T_2} = c_p \ln \frac{T_1}{T_2} \tag{11}$$

are semnificația creșterii entropiei corespunzătoare lui q_o;

$$e_{q_o} = q_o - T_o \cdot \Delta s_{q_o} = c_p (T_1 - T_2) - T_o c_p \ln \frac{T_1}{T_2} =$$

$$= \text{aria } \beta 2\ 2_T \Upsilon \tag{12}$$

definește exergia puterii frigorifice specifice q_o.
Deoarece

$$q_o < T_o \cdot \Delta s_{q_o} \text{ rezultă că și } e_{q_o} < 0.$$

Ținînd seamă de cele arătate, se ajunge la concluzia că scăderea exergiei gazului are două componente:

$$\Delta e = e_2 - e_1 = i_2 - i_1 - T_0 (s_2 - s_1) = c_p (T_2 - T_1) -$$

$$- T_o \left(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) =$$

$$= - \left[c_p (T_1 - T_2) - T_o c_p \ln \frac{T_1}{T_2} \right] - R\ T_o \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{13}$$

Notînd cu:

$$l_{T_o} = R\ T_o \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{14}$$

lucrul mecanic izotermic de destindere la temperatura mediului ambiant, rezultă că:

$$\Delta e = | e_{q_o} | - l_{T_o} \tag{15}$$

Ca urmare, ecuația (9) poate fi scrisă sub forma:

$$l_{T_o} = | e_{q_o} | + l_D - \Sigma e_q + \Sigma \pi_{ir} \tag{16}$$

Dezvoltînd ecuația (16) rezultă:

$$l_{T_o} = | e_{q_o} | + l_D - e_{q_d} + (\pi_{ir_a} - e_{q_a}) + (\pi_{ir_e} - e_{q_e}) \tag{17}$$

Se observă că termenul $e_{q_d} < 0$ reprezintă de fapt pierderea de exergie datorită aportului de căldură din exterior în timpul destinderii:

$$\pi_{q_d} = - e_{q_d} = | e_{q_d} | = T_o \cdot \Delta s_{q_d} - q_d = \text{aria } \alpha a d \delta \tag{18}$$

unde:

$$\left.\begin{aligned} &\pi_{q_d} = c_{n_d} (T_d - T_a);\ \Delta s_{q_d} = c_{n_d} \ln \frac{T_d}{T_a} \\ &\text{și:} \\ &c_{n_d} = c_v \frac{n_d - k}{n_d - 1} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

c_{nd} fiind căldura specifică politropică a procesului de destindere, iar n_d — exponentul poiitropic al procesului.

Pentru determinarea diferențelor $\pi_{ire} - e_{qe}$ și $\pi_{ire} - e_{qe}$ se recurge la aplicarea ecuației de bilanț exergetic proceselor de umplere și evacuare:

— pentru procesul de umplere:

$$e_{q_a} = e_a - e_1 + l_{t_{ca'}} + \pi_{ir_a} \tag{20}$$

în care:

$$e_a - e_1 = i_a - i_1 - T_o(s_a - s_1) =$$
$$= \left[c_p(T_a - T_1) - c_p T_o \ln \frac{T_a}{T_1}\right] - RT_o \ln \frac{p_1}{p_a} \quad (21)$$

Se notează cu:

$$e_{q_{1a}} = c_p\ (T_a - T_1) - c_p\ T_o\ \ln \frac{T_a}{T_1} \quad (22)$$

și se observă că:

$$\pi_{l_a} = R\ T_o \ln \frac{p_1}{p_a} = R\ T_o \ln \frac{p_1}{p_1 - \Delta p_a} =$$
$$= R\ T_o\ \ln \frac{1}{1 - \Psi_a} \quad (23)$$

reprezintă pierderea de exergie datorită laminării gazului în supapa de admisie.

În consecință:

$$\pi_{ir_a} - e_{q_a} = \pi_{l_a} + |\ l_{t_{ca'}}\ | - e_{q_{1a}} \quad (24)$$

Notînd cu:

$$\pi_a = |\ l_{t_{ca'}}\ | - e_{q_{1a}} \quad (25)$$

pierderile de exergie provocate numai de diferențele finite de presiune și de temperatură care caracterizează procesul de umplere, în final se ajunge la concluzia că:

$$\pi_{ir_a} - e_{q_a} = \pi_a + \pi_{l_a} \quad (26)$$

— pentru procesul de evacuare:

$$e_{q_e} = e_2 - e_d + l_{t_{dd'}} + \pi_{ir_e} \quad (27)$$

în care:

$$e_2 - e_d = i_2 - i_d - T_o(s_2 - s_d) =$$

$$= \left[c_p(T_2 - T_d) - T_o c_p \ln \frac{T_2}{T_d}\right] - RT_o \ln \frac{p_d}{p_2} \quad (28)$$

Se notează cu:

$$e_{q_{O_e}} = c_p(T_d - T_2) - c_p T_o \ln \frac{T_d}{T_2} \quad (29)$$

$$l_{T_{O_{d2}}} = RT_o \ln \frac{p_d}{p_2} = R\ T_o \ln \frac{p_d}{p_{d'}} + RT_o \ln \frac{p_r}{p_2} \quad (30)$$

În ultima relație atrage atenția cel de-al doilea termen care are semnificația pierderii de exergie datorită laminării gazului în supapa de evacuare:

$$\pi_{l_e} = R\ T_o \ln \frac{p_r}{p_2} = R\ T_o \ln \frac{p_r}{p_r - \Delta p_e} = R\ T_o \ln \frac{1}{1 - \Psi_e} \quad (31)$$

În consecință, observînd că $e_{q_{O_e}} < 0$ și notînd cu:

$$l_{T_{O_{dd'}}} = R\ T_o \ln \frac{p_d}{p_{d'}} \quad (32)$$

rezultă că:

$$\pi_{ir_e} - e_{q_e} = l_{T_{O_{dd'}}} - l_{t_{dd'}} - |\ e_{q_{O_e}}\ | + \pi_{l_e} \quad (33)$$

Se notează cu:

$$\pi_e = l_{T_{O_{dd'}}} - l_{t_{dd'}} - |\ e_{q_{O_e}}\ | \quad (34)$$

pierderile de exergie provocate de diferențele finite de presiune și temperatură care caracterizează procesul de evacuare, astfel că:

$$\pi_{ir_e} - e_{q_e} = \pi_e + \pi_{l_e} \quad (35)$$

Ținînd seamă de relațiile (26) și (35), ecuația de bilanț al pierderilor provocate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale detentorului cu piston devine:

$$l_{T_O} = |\ e_{q_O}\ | + l_D + \pi_{q_d} + \pi_a + \pi_e + \pi_{l_a} + \pi_{l_e} \quad (36)$$

Ultima relație scoate în evidență faptul că lucrul mecanic specific izotermic de destindere la temperatura mediului ambiant se regăsește atît în exergia puterii frigorifice, cît și în lucrul mecanic produs, restul servind la acoperirea pierderilor provocate de ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru ale detentorului.

Raportînd la l_{T_O} se ajunge la definirea randamentului exergetic al detentorului cu piston:

$$\eta_{ex} = \frac{|\ e_{q_O}\ |}{l_{T_O}} = 1 - \bar{l}_D - \sum_{j=1}^{5} \bar{\pi}_j \quad (37)$$

unde:

$$\bar{l}_D = \frac{l_D}{l_{T_O}} \quad (38)$$

reprezintă ponderea lucrului mecanic obținut în cel izotermic, iar

$$\bar{\pi}_j = \frac{\pi_j}{l_{T_O}} \quad (39)$$

definește ponderea unei pierderi oarecare în l_{T_O}.

Deoarece, în majoritatea cazurilor, lucrul mecanic obținut la arbore este transformat, prin frînare, în energie electrică și apoi în căldură, se poate considera că și l_D reprezintă o pierdere.

Observînd că:

$$|\ e_{q_O}\ | = c_p\ T_O \left[\ln \frac{1}{\theta} - \frac{T_1}{T_O}(1 - \theta)\right] \quad (40)$$

$$l_{T_O} = R\ T_O \ln \Pi \quad (41)$$

rezultă că:

$$\eta_{ex} = \frac{k}{k-1} \cdot \frac{\ln \frac{1}{\theta} - \frac{T_1}{T_O}(1 - \theta)}{\ln \Pi} \quad (42)$$

Semnificația randamentului exergetic al detentorului cu piston devine evidentă dacă se exprimă în alt mod mărimea e_{q_O}; într-adevăr:

$$|\ e_{q_O}\ | = T_O \cdot \Delta s_{q_O} - q_O = \left(T_O \frac{\Delta s_{q_O}}{q_O} - 1\right) q_O = \left(\frac{T_O}{T_m} - 1\right) q_O \quad (43)$$

unde:

$$T_m = \frac{q_O}{\Delta s_{q_O}} = \frac{c_p(T_1 - T_2)}{c_p \ln \frac{T_1}{T_2}} = T_1 \frac{1 - \theta}{\ln \frac{1}{\theta}} \quad (44)$$

reprezintă temperatura termodinamică medie a procesului izobar $2 - 2_T$ de realizare a efectului frigorific q_O.

Se observă imediat că mărimea:

$$\varepsilon_{fc} = \frac{T_m}{T_O - T_m} = \frac{1}{\frac{T_O}{T_m} - 1} = \frac{1}{\frac{T_O}{T_1} \cdot \frac{\ln 1/\theta}{1 - \theta} - 1} \quad (45)$$

definește eficiența frigorifică a unui ciclu Carnot inversat $\alpha - \beta - \gamma - \delta$ (fig. 2) delimitat de temperatura mediului ambiant T_o și temperatura termodinamică medie T_m de realizare a efectului frigorific.

În consecință, deci:

$$|e_{q_o}| = \frac{q_o}{\varepsilon_{fC}} = \eta_{ex} \cdot l_{T_o} \tag{46}$$

Dacă se notează cu:

$$\varepsilon_f = \frac{q_o}{l_{T_o}} \tag{47}$$

eficiența unui ciclu frigorific care ar realiza același efect frigorific q_o cu consumul de lucru mecanic l_{T_o}, rezultă că:

$$\eta_{ex} = \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_{fC}} \tag{48}$$

Aceasta înseamnă că randamentul exergetic al detentorului cu piston joacă același rol ca și gradul de reversibilitate al instalațiilor frigorifice [5], adică el exprimă gradul de apropiere a ciclului frigorific în raport cu ciclul Carnot inversat de referință, delimitat de temperaturile T_o și T_m. Se ajunge imediat la concluzia că mărimea $|e_{q_o}|$ reprezintă de fapt lucrul mecanic minim necesar pentru realizarea acestui ciclu Carnot inversat:

$$|e_{q_o}| = |l_{\min C}| = \frac{q_o}{\varepsilon_{fC}} \tag{49}$$

Deoarece efectul util al detentorului cu piston ca mașină frigorifică constă în puterea frigorifică specifică q_o a gazului, rezultă că mărimea care caracterizează economicitatea acestei mașini este, ca și în cazul instalațiilor frigorifice [4], eficiența frigorifică ε_f. Se observă că această mărime depinde atît de randamentul exergetic η_{ex} care ține seamă de ponderile pierderilor cauzate de ireversibilitate, cît și de eficiența frigorifică ε_{fC} a ciclului Carnot inversat de referință:

$$\varepsilon_f = \eta_{ex} \cdot \varepsilon_{fC} = \left(1 - \bar{l}_D - \sum_{j=1}^{5} \bar{\pi}_j\right) \frac{1}{\frac{T_0}{T_1} \cdot \frac{\ln 1/\theta}{1-\theta} - 1} \tag{50}$$

Este evident că modificarea gradului de perfecțiune termodinamică a proceselor de lucru ale detentorului cu piston se reflectă atît în variația lui η_{ex}, cît și în cea a lui ε_{fC}. Ca urmare, legea de variație a economicității detentorului cu piston exprimată prin mărimea ε_f este rezultanta legilor de variație a mărimilor η_{ex} și ε_{fC}.

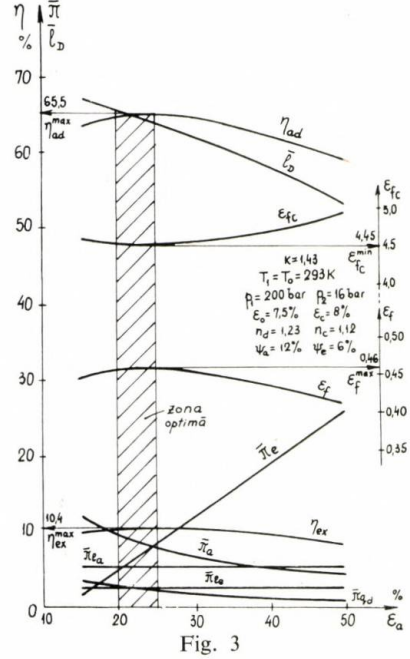


Fig. 3

Se mai observă că:

$$\varepsilon_f = \frac{q_o}{l_{T_o}} = \frac{c_p (T_1 - T_2)}{RT_o \ln \frac{p_1}{p_2}} = \frac{k}{k-1} \cdot \frac{T_1}{T_0} \cdot \frac{1-\theta}{\ln \Pi} \tag{51}$$

În condiții date, valoarea maximă a eficienței frigorifice a detentorului se obține pentru:

$$\theta_{\min} = \frac{T_{2S}}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \Pi^{\frac{1-k}{k}} \tag{52}$$

astfel că:

$$\varepsilon_{fS} = \frac{k}{k-1} \cdot \frac{T_1}{T_o} \cdot \frac{1 - \Pi^{\frac{1-k}{k}}}{\ln \Pi} \tag{53}$$

indicele S precizînd parametrii la finele unei destinderi izentropice în intervalul de presiuni Π.

Rezultă imediat că randamentul adiabatic utilizat în teoria proceselor de lucru ale detentorului cu piston reprezintă raportul celor două eficiențe frigorifice:

$$\eta_{ad} = \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_{fS}} = \frac{1-\theta}{1 - \Pi^{\frac{1-k}{k}}} \tag{54}$$

Se observă, deci, că noul criteriu de apreciere a economicității detentorului cu piston poate fi exprimat sub forma:

$$\varepsilon_f = \eta_{ex} \cdot \varepsilon_{fC} = \eta_{ad} \cdot \varepsilon_{fS} \tag{55}$$

În cazul în care nivelul temperaturii inițiale a gazului T_1 este impus, iar temperatura mediului ambiant T_o este precizată, se constată că, pentru un raport de presiuni Π dat, randamentul adiabatic exprimă economicitatea detentorului la variația raportului de temperaturi $\theta = T_2/T_1$. Pentru valori Π și θ date se constată, însă, că reducerea raportului T_1/T_o se reflectă prin micșorarea lui ε_f, fără să afecteze pe η_{ad}, ceea ce înseamnă că randamentul adiabatic nu ține seamă de nivelul temperaturii inițiale T_1 a gazului în raport cu temperatura mediului ambiant T_o. Ca urmare, η_{ad} nu exprimă, întotdeauna, în mod corect economicitatea detentorului cu piston.

Corelația dintre gradul optim de admisie și pierderile cauzate de ireversibilitate

Pentru a sublinia avantajele metodei originale de studiu prezentate a fost întocmit un program de cercetare a detentoarelor cu piston cu ajutorul calculatorului electronic numeric, alegîndu-se ca parametru variabil principal gradul de admisie ε_a. Ca obiect de studiu a fost ales detentorul-compresor DK-50, iar ca date inițiale următoarele: $p_1 = 200$ bar, $p_2 = 16$ bar, $T_1 = 293$°K, $\varepsilon_o = 7{,}5\%$ $\varepsilon_c = 8\%$, $n_d = 1{,}23$, $n_c = 1{,}12$, $\psi_a = 12\%$, $\psi_e = 6\%$, $\varphi_a = 1{,}04$, $\varphi_e = 1{,}06$ și $k = 1{,}43$. Rezultatele obținute sînt arătate în figura 3.

S-a arătat că [2] randamentul adiabatic prezintă o alură de variație asemănătoare cu cea stabilită pe cale experimentală atingînd valoarea maximă $\eta_{ad}^{\max} = 65{,}5\%$ pentru gradul optim de admisie $\varepsilon_a^{opt} = 25\%$. În ceea ce privește valorile randamentului exergetic η_{ex}, se constată că acestea sînt sensibil inferioare valorilor lui η_{ad}; valoarea maximă, corespunzătoare aceluiași ε_a^{opt}, este $\eta_{ex}^{\max} = 10{,}4\%$. Pentru a fundamenta această valoare atît de redusă a lui η_{ex} este necesară studierea legilor de variație a pierderilor cauzate de ireversibilitatea

proceselor de lucru ale detentorului. Din acest punct de vedere se constată următoarele:

— pierderile în procesul de umplere π_a scad continuu odată cu creşterea lui ε_a, fiind de 7,9% pentru $\varepsilon_a = 25\%$; aceasta este o consecinţă a faptului că mărirea ponderii etapei de admisie la p = const. diminuează efectul negativ al etapei de umplere la V = const., care are un pronunţat caracter ireversibil datorită diferenţelor finite de presiune şi de temperatură care caracterizează această etapă;

— pierderile în procesul de evacuare π_e cresc rapid odată cu ε_a, fiind de 8,1% pentru $\varepsilon_a = 25\%$; această creştere se explică prin faptul că la mărirea lui ε_a deschiderea supapei de evacuare are loc la parametri p_d şi T_d mai ridicaţi, ceea ce determină creşterea rolului etapei de evacuare liberă, care are un accentuat caracter ireversibil, datorită diferenţei finite de presiune care o caracterizează;

— pierderile datorită laminării în supape nu depind de ε_a fiind: $\pi_{l_a} = 5{,}1\%$ şi $\pi_{l_e} = 2{,}5\%$;

— pierderea datorită aportului de căldură în destindere π_{q_d} ocupă un loc puţin important, de 2,2%, pentru $\varepsilon_a = 25\%$.

După cum se vede, suma tuturor pierderilor enumerate nu depăşeşte 26% pentru $\varepsilon_a = 25\%$, ceea ce nu justifică încă valoarea scăzută a lui η_{ex}. Dacă se urmăreşte, însă, şi variaţia ponderii lucrului mecanic specific $\overline{l_D}$ [2], se constată că, pe de o parte, acesta scade o dată cu ε_a, iar pe de altă parte valoarea este ridicată, şi anume $\overline{l_D} = 64\%$ pentru $\varepsilon_a = 25\%$.

Rezultă, deci, că valoarea atît de redusă a lui η_{ex} este o consecinţă, în primul rînd, a faptului că peste 50% din lucrul mecanic izotermic l_{T_o} de destindere a gazului între p_1 şi p_2 se regăseşte sub formă de lucru mecanic specific l_D.

În concluzie, existenţa gradului optim de admisie ε_a^{opt} este o consecinţă a influenţelor contrare exercitate de ε_a asupra pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor de umplere şi evacuare: creşterea lui ε_a determină micşorarea pierderii π_a şi mărirea lui π_e, ceea ce duce la o sumă minimă a acestor pierderi pentru care η_{ex} devine maxim.

Deoarece pentru $\varepsilon_a^{opt} = 25\%$ raportul de temperaturi $\theta = \dfrac{T_2}{T_1}$ devine minim, rezultă că şi temperatura termodinamică medie a procesului izobar de realizare a efectului frigorific q_o prezintă o valoare minimă pentru acelaşi ε_a. Ca urmare, ţinînd seamă de expresia (45) a eficienţei frigorifice ε_{fC} a ciclului Carnot inversat de referinţă se ajunge la concluzia că această mărime devine minimă $\varepsilon_{fC}^{min} = 4{,}45$ pentru $\varepsilon_a^{opt} = 25\%$. Observînd că eficienţa frigorifică ε_f a ciclului care realizează efectul frigorific q_o cu consumul de lucru mecanic izotermic l_{To} este exprimat de produsul $\varepsilon_{fC} \cdot \eta_{ex}$ şi ţinînd seamă de legile de variaţie a mărimilor ε_{fc} şi η_{ex}, se constată că şi mărimea ε_f prezintă un maxim pentru $\varepsilon_a^{opt} = 25\%$, şi anume $\varepsilon_f^{max} = 0{,}46$.

Introducerea în teoria proceselor de lucru ale detentorului cu piston a eficienţei frigorifice ε_f, în locul randamentului adiabatic η_{ad}, prezintă avantaje determinate, în primul rînd, de faptul că este evidenţiat rolul detentorului ca maşină frigorifică şi, în al doilea rînd, de posibilitatea de a corela această mărime cu pierderile cauzate de ireversibilitate prin intermediul randamentului exergetic η_{ex}. După cum se vede, legea de variaţie a mărimii ε_f care exprimă corect economicitatea detentorului este o rezultantă a legilor de variaţie a mărimilor ε_{fc} şi η_{ex}, care ţin seamă de posibilităţile oferite de ciclul Carnot şi, respectiv, de abaterea proceselor reale în raport cu acest ciclu, datorită ireversibilităţii acestor procese.

Ţinînd seamă de cele arătate se propune un nou mod de reprezentare a bilanţului pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale detentorului cu piston corelat cu efectul frigorific q_o realizabil prin încălzirea izobară a gazului de la temperatura de ieşire din detentor pînă la cea de intrare. Acest bilanţ este reprezentat în figura 4. Se constată, pentru $\varepsilon_a^{opt} = 25\%$, următoarele:

— din lucrul mecanic izotermic $l_{To} = 211 \dfrac{kJ}{kg}$ de destindere a gazului la temperatura mediului ambiant T_o, în intervalul de presiuni definit de II, o parte importantă, şi anume $l_D = 135 \dfrac{kJ}{kg}$, adică 64%, se regăseşte la arborele detentorului sub formă de lucru mecanic;

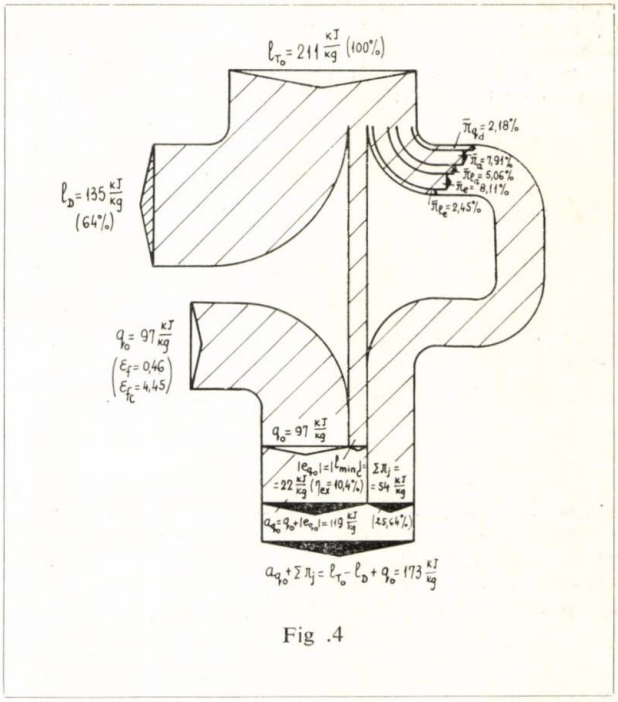


Fig .4

— datorită ireversibilităţii proceselor de lucru ale detentorului o parte din l_{T_o}, şi anume $\Sigma\pi_j = 54 \dfrac{kJ}{kg}$, adică 25,64%, se consumă pentru acoperirea pierderilor cauzate de ireversibilitate;

— diferenţa $l_{T_o} - l_D - \Sigma\pi_j$ reprezintă lucrul mecanic minim al ciclului Carnot inversat de referinţă $|l_{min_C}| = 22 \dfrac{kJ}{kg}$ necesar pentru realizarea efectului frigorific $q_o = 97 \dfrac{kJ}{kg}$; în acelaşi timp, $|l_{min_C}|$ reprezintă exergia efectului frigorific $|e_{q_o}|$, astfel că randamentul exergetic al detentorului este $\eta_{ex} = \dfrac{|e_{q_o}|}{l_{T_o}} 100 = 10{,}4\%$, iar eficienţa frigorifică a ciclului Carnot de referinţă are valoarea $\varepsilon_{fC} = \dfrac{q_o}{|l_{min_C}|} = 4{,}45$;

— diferenţa $l_D - q_o = 38 \dfrac{kJ}{kg}$ defineşte căldura primită de 1 kg de gaz din mediul exterior în timpul proceselor de lucru ale detentorului;

— eficienţa frigorifică a ciclului cu detentor este $\varepsilon_f = \dfrac{q_o}{l_{T_o}} = \varepsilon_{fC} \cdot \eta_{ex} = 0{,}46$;

— suma între anergia efectului frigorific $a_{q_o} = q_o + |e_{q_o}| = 119 \dfrac{kJ}{kg}$ şi suma pierderilor cauzate de ireversibilitate $\Sigma\pi_j = 54 \dfrac{kJ}{kg}$ reprezintă, în ultimă instanţă, mărimea $l_{T_o} - l_D + q_o = 173 \dfrac{kJ}{kg}$.

Influenţa temperaturii iniţiale a gazului asupra economicităţii detentorului cu piston

S-a arătat că, spre deosebire de randamentul adiabatic η_{ad}, eficienţa frigorifică ε_f a detentorului cu piston ţine seamă şi de nivelul temperaturii iniţiale T_1 a gazului admis în cilindru. Pentru a sublinia acest lucru, în continuare, sînt analizate bilanţurile pierderilor cauzate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale detentoarelor cu piston de înaltă, medie şi joasă

Tabelul 1

Parametrul \ Detentorul	Detentor pentru aer de înaltă presiune		Detentor pentru aer de medie presiune		Detentor pentru aer de joasă presiune	Detentor pentru heliu
	a	b	a	b		
p_1, bar	160	160	50	50	8	22
p_2, bar	6	6	6	6	1,2	1,3
T_1, K	293	233	223	145	114	28
T_2, K	173	128	151	100	81	12,3
ε_o, %	7,5	7,5	7	7	9	9
ε_a, %	20	20	30	30	30	20
ε_c, %	26	26	15	15	10	10
n_d	1,23	1,23	1,23	1,21	1,25	1,5
n_c	1,12	1,12	1,08	1,06	1,04	1,2
Ψ_a, %	12	12	12	12	12	10
Ψ_e, %	6	6	6	6	6	5
k	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,66
$\bar{\pi}_{q_d}$, %	2,44	5,81	7,64	14,25	14,76	10,51
$\bar{\pi}_a$, %	7,19	6,1	3,73	2,52	4,82	5
$\bar{\pi}_{l_a}$, %	3,89	3,89	6,02	6,02	6,73	3,72
$\bar{\pi}_e$, %	16	16,76	4,48	5,67	2,18	5,57
$\bar{\pi}_{l_e}$, %	1,88	1,88	2,91	2,91	3,26	1,81
$\bar{l}_D$, %	56,75	45,35	52,4	34,4	26,8	5,62
η_{ad}, %	65,25	65,25	68,77	65,84	68,47	82,92
ε_{fc}	3,45	1,52	1,75	0,725	0,495	0,07
η_{ex}, %	11,87	20,17	22,81	34,19	41,59	68,2
ε_f	0,41	0,307	0,398	0,248	0,206	0,0477

presiune pentru aer, precum și cele ale unui detentor pentru heliu, corelate cu efectele frigorifice realizate. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Din tabel se observă următoarele:

— pentru detentoarele cu piston pentru aer de înaltă presiune, reducerea lui T_1 de la 293 la 233°K este însoțită de creșterea randamentului exergetic η_{ex} de la 11,87 la 20,17%, ca urmare a micșorării lucrului mecanic $\bar{l}_D$ pus în libertate de la 56,75 la 45,35%. Paralel se constată că eficiența frigorifică a ciclului Carnot de referință ε_{fc} scade de la 3,45 la 1,52. Deoarece eficiența frigorifică a ciclului cu detentor $\varepsilon_f = \varepsilon_{fc} \cdot \eta_{ex}$ rezultă că această mărime scade de la 0,41 la 0,307, spre deosebire de η_{ad}, care rămîne constant și egal cu 65,25%;

— pentru detentoarele cu piston pentru aer de medie presiune, reducerea lui T_1 de la 223 la 145°K determină creșterea lui η_{ex} de la 22,81 la 34,19%, datorită micșorării lucrului mecanic $\bar{l}_D$ efectuat de gaz de la 52,4 la 34,4%. Deoarece eficiența frigorifică ε_{fc} scade de la 1,75 la 0,725, se constată, în final, că eficiența frigorifică a detentorului se reduce de la 0,398 la 0,248, în timp ce randamentul adiabatic acuză o scădere nesemnificativă de la 68,77 la 65,84%;

— reducerea temperaturii T_1 pînă la 114°K în cazul detentorului pentru aer de joasă presiune este însoțită de micșorarea lucrului mecanic $\bar{l}_D$ pînă la 26,8%, ceea ce face ca randamentul exergetic să crească pînă la 41,59%. Deoarece ε_{fc} scade pînă la valoarea 0,495, rezultă că eficiența frigorifică ε_f a detentorului se micșorează pînă la 0,206, spre deosebire de η_{ad}, care se menține la nivelul valorilor anterioare, și anume 68,47%;

— funcționarea detentorului pentru heliu în condițiile unei temperaturi inițiale $T_1 = 28$°K determină reducerea lui $\bar{l}_D$ pînă la 5,62%, ceea ce face ca η_{ex} să crească pînă la 68,2%. Deoarece ε_{fc} scade însă pînă la 0,07, se ajunge la concluzia că eficiența frigorifică a detentorului pentru heliu se reduce pînă la 0,0477, randamentul η_{ad} fiind de 82,92%.

Concluzii

În lucrare este dezvoltată o metodă originală de studiu al ireversibilității proceselor de lucru ale detentoarelor cu piston. Se demonstrează că, pentru gradul optim de admisie, suma pierderilor datorită ireversibilității proceselor de umplere și evacuare este minimă, iar randamentul exergetic devine maxim. Este propus un nou criteriu de apreciere a economicității detentorului cu piston sub forma eficienței frigorifice ε_f. Ca produs între eficiența frigorifică ε_{fc} a ciclului Carnot de referință și randamentul exergetic η_{ex}, mărimea ε_f ține seamă atît de nivelul de temperatură al frigului produs, cît și de pierderile cauzate de ireversibilitate.

În acest mod a devenit posibilă reprezentarea într-un mod nou, original, a bilanțului exergetic al detentorului cu piston corelat cu efectul frigorific realizat.

Bibliografie

1. Radcenco, Vs. Rev. Chim., **25**, nr. 10, 1974.
2. Radcenco, Vs. Rev. Chim., **26**, nr. 3, 1975.
3. Radcenco, Vs. Procese termodinamice ireversibile. Partea I. Litografia Institutului politehnic București, 1975.
4. Radcenco, Vs. Procese termodinamice ireversibile. Partea a II-a Litografia Institutului politehnic București, 1975.
5. Grassmann, P. Kältetechnik, **15**, nr. 8, 1963.

* * *

recenzie

G. VARSÁNYI: **Assignements for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives, Atribuirea spectrelor de vibrație la 700 derivați ai benzenului,** Akadémiai Kiadó, Budapest, vol I și II, 1973, pag. 668, format 290×210 mm.

Spectrelor de vibrație ale moleculelor cu un număr mic de atomi sau cu o simetrie înaltă li se poate face cu ușurință atribuirea, cu alte cuvinte se poate ști cu precizie cărei molecule îi aparține spectrul respectiv. Din acest motiv, aceste tipuri de molecule au și fost studiate mai intens.

Printre moleculele cu simetrie ridicată se află și benzenul, fapt care a determinat existența a numeroase studii privind această moleculă și moleculele înrudite. S-a putut scoate astfel în evidență existența unor regularități caracteristice benzenului și derivaților săi, ceea ce face posibilă atribuirea certă a spectrelor de vibrație în infraroșu sau Raman acestor substanțe.

Lucrarea lui G. Varsányi pune pentru prima oară la dispoziția cititorilor un material sistematic în acest sens, privind un număr mare de compuși aromatici (700), dînd spectrele de absorbție în infraroșu și spectrele Raman, cu frecvențele caracteristice indicate sub formă de tabele și cu forma fiecărui spectru în parte, dat în atlasul de spectre (volumul II al lucrării).

Tabelele date sînt de mare valoare în analiza practică a spectrelor de vibrație ale compușilor aromatici monociclici, fiind utile unui cerc larg de chimiști, fizicieni și spectroscopiști.

ROMANIȚA DOBRE

Metode de investigare a proprietăților anticorosive ale inhibitorilor volatili de coroziune

D.C. 620.197.2

An attempt is made to present the main estimation methods of the protection properties displayed by the volatile inhibitors. These methods are also grouped as a function of the working methodology and the advantages and disadvantages of each type of method are presented. The investigation of the properties of volatile inhibitors is a problem of wide present interest the more so as generally accepted method is so far available.

Prevenirea coroziunii atmosferice constituie una dintre preocupările actuale, deoarece se apreciază că la această dată circa 10% din producția mondială de oțel se pierde datorită acțiunii agresive a mediului înconjurător.

Inhibitorii volatili de coroziune se utilizează pe scară largă în întreaga lume, și din acest motiv se impune studierea lor din punctul de vedere al mecanismului de acțiune, al structurii chimice, precum și a metodelor de evaluare a proprietăților inhibitoare.

În cele ce urmează vor fi prezentate metodele de investigare a proprietăților anticorosive ale inhibitorilor volatili și se vor face unele considerații referitoare la aceste tipuri de substanțe.

Una dintre problemele care au îngreuiat studiul inhibitorilor volatili a fost legată de elaborarea unei metodologii unitare de evaluare a proprietăților de protecție manifestate de diversele substanțe. Uneori încercările efectuate în laborator nu corespundeau condițiilor de utilizare industrială a inhibitorilor, și din acest motiv rezultatele obținute erau contradictorii. Absența unor metode unice de evaluare a proprietăților de protecție ale inhibitorilor a făcut dificilă compararea datelor obținute de către diferiții autori.

Proprietățile inhibitoare ale diverselor substanțe se pot aprecia în funcție de valoarea de protecție S.I., care se definește cu relația [1]:

$$\text{S.I.} = 100 \times \frac{\text{coroziune fără inhibitor} - \text{coroziune cu inhibitor}}{\text{coroziune fără inhibitor}}$$

Cantitatea de material metalic distrusă prin coroziune poate fi apreciată prin:

— determinări calitative ale puterii de protecție în condițiile unei coroziuni accelerate;

— determinarea variației de masă a probelor metalice;

— metode electrochimice pentru investigarea puterii de protecție;

— metoda analitică;

— metoda elipsometrică;

— metode bazate pe variații ale oscilațiilor cristalelor piezoelectrice;

— analizarea comportării substanțelor inhibitoare prin metode radioactive.

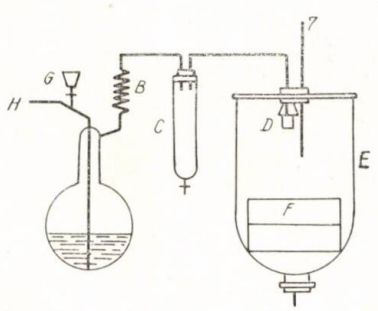


Fig. 1. Instalație pentru determinarea proprietăților de protecție ale inhibitorilor volatili prin metoda dinamică, în cazul contactului dintre purtătorul de inhibitor volatil și suprafața metalică:

H — tub de alimentare cu aer; *A* — vas umplut cu apă; *B* — refrigerent; *C* — colector de picături; *D* — colector condensat; *E* — cameră de umezire; *G* — pîlnie de alimentare cu apă; *F* — cadrul pentru epruvete; *T* — termometru.

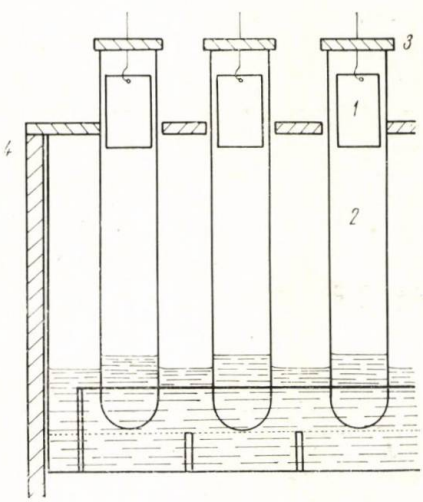


Fig. 2. Instalație pentru evaluarea proprietăților anticorosive ale inhibitorilor volatili:

1 — epruvetă supusă încercării; *2* — vase de sticlă; *3* — dop de cauciuc; *4* — termostat.

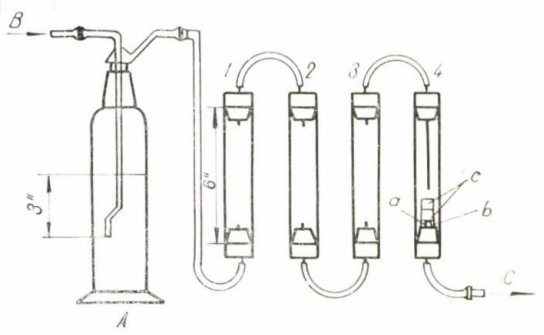


Fig. 3. Aparat pentru încercările dinamice ale proprietăților inhibitorilor volatili în cazul absenței contactului între purtătorul de inhibitor și suprafața metalică:

A — vas de umezire; *B* — intrarea aerului; *C* — ieșirea aerului; *1*, *2* — vase pentru separarea picăturilor; *3* — vas pentru saturarea aerului cu vapori de inhibitor (căptușit cu hîrtie impregnată cu inhibitor); *4* — vas de reacție (căptușit cu hîrtie conținînd inhibitor); *a* — disc conținînd inhibitor; *b* — cadru de sticlă, *c* — epruveta supusă încercărilor.

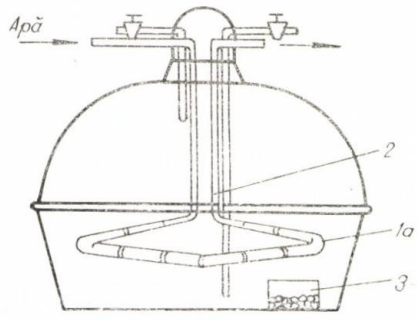


Fig. 4. Aparat pentru determinarea rapidă a proprietăților de protecție ale inhibitorilor volatili:

1 — epruvetă; *2* — tub de sticlă; *3* — inhibitor volatil.

Determinări calitative ale puterii de protecție în condițiile unei coroziuni accelerate

Încercările pentru determinarea puterii de protecție în condițiile unei coroziuni accelerate se efectuează în prezența unor substanțe agresive utilizate la concentrații cu mult mai mari decît într-un mediu normal [2].

R o s e n f e l d [3] grupează metodele calitative de cercetare a puterii de protecție în laborator în două grupe principale:

— încercări în cazul unui contact direct între suprafața metalică și purtătorul de inhibitor volatil;

— încercări în atmosferă de inhibitor volatil cînd nu există un contact direct între purtătorul de inhibitor volatil și suprafața metalică.

În primul caz încercările se realizează într-o instalație prevăzută cu o cameră de umezire (fig. 1). În această instalație [4] prin tubul *H* aerul intră în vasul *A* umplut cu apă încălzită la 90—95°C. Aerul încălzit și saturat cu vapori de apă trece prin serpentina *B* și prin colectorul *C*, iar apoi intră în camera de umezire *E*, în care se află un cadru cu un set de epruvete protejate cu hîrtie îmbibată cu inhibitor, și pe deasupra cu un material cu permeabilitate redusă (hîrtie parafinată, pînză de sac sau folie de polietilenă).

De obicei, însă, în condiții industriale lipsește posibilitatea realizării unui contact direct între purtătorul de inhibitor volatil și suprafața metalică. Metodele de evaluare utilizate în acest caz diferă de cele preconizate anterior, iar instalațiile folosite sînt în general ușor de realizat practic.

Astfel, S t r o u d și V e r n o n [5] au arătat că dacă într-un balon se introduce o cantitate exactă dintr-o soluție apoasă de inhibitor cu o anumită concentrație și epruveta metalică se suspendă prin intermediul unui cîrlig de sticlă, se poate stabili, după un interval de 6 săptămîni, capacitatea de protecție a substanței utilizate drept inhibitor. Vasele de sticlă utilizate în acest scop se țin timp de 8 h într-un termostat de aer cu temperatura de 50°C, iar restul de timp pînă la 24 h se mențin la temperatura camerei.

Într-o altă variantă, vasele se introduc într-un termostat cu apă astfel ca partea superioară a acestora să se găsească în afara termostatului (fig. 2) cînd umezeala condensează continuu pe suprafața epruvetei reducînd durata încercărilor. Există o soluție mai apropiată de utilizarea practică a inhibitorilor, și anume în loc ca aceștia să se folosească sub forma unei soluții apoase, ei se pot utiliza sub forma unei hîrtii impregnate care se fixează pe pereții interiori ai vaselor.

O metodă mai adecvată de cercetare a proprietăților de protecție ale inhibitorilor volatili este cea dinamică. În acest caz încercările se efectuează cu aer în mișcare, în prealabil umezit și saturat cu vapori de inhibitor, utilizîndu-se instalația indicată în figura 3.

Încercările prin metoda dinamică nu sînt întotdeauna posibil de realizat, iar în condiții reale distrugerile principale se datoresc condensării umidității în urma răcirii periodice a suprafeței metalice. În cazul evaporării periodice a peliculei de umiditate de pe suprafața metalică este esențială durata rămînerii electrolitului pe suprafața metalului. Plecînd de la aceste premize, s-a construit o instalație care permite condensarea și uscarea periodică a umidității pe epruvete [6] și care este prezentată în figura 4. Instalația este formată dintr-un exsicator de vid care este prevăzut în interior cu un tub de sticlă, pe care se montează, sub formă de inele semicirculare, epruvetele metalice. Prin acest tub de sticlă se introduc alternativ apă rece și apă fierbinte, care realizează condensarea periodică a umidității din atmosfera exsicatorului. Aerul care se introduce în exsicator are o anumită umiditate, obținută prin barbotarea acestuia printr-o soluție de săruri cu o anumită tensiune de vapori sau chiar prin apă distilată [7]. În prealabil epruvetele sînt ținute un timp în atmosfera de inhibitori, și numai după aceea sînt expuse atmosferei umede.

Aprecierea puterii de protecție a unei substanțe încercate prin metodele prezentate anterior se poate realiza prin următoarele:

— stabilirea procentului de suprafață corodată dintr-o epruvetă prin utilizarea unui microscop cu o mare putere de rezoluție pentru studierea probelor [8] și indicarea în valori procentuale, sau cu note alese arbitrar de la 1 la 5, a suprafeței corodate;

— fotografierea probelor cu posibilitatea de a indica tipul de coroziune apărut.

Metodele calitative de evaluare a puterii de protecție a unui inhibitor volatil sînt întrebuințate, în special, atunci cînd se urmărește o selecție puțin riguroasă a inhibitorilor, fiind utilizată de mulți autori datorită comodității determinărilor [9—15].

Pentru a putea evalua just inhibitorul volatil utilizat trebuie însă să se coreleze metodele calitative cu alte metode de investigare, cum ar fi, de exemplu, cele gravimetrice și cele electrochimice.

Determinarea variației de masă a probelor metalice

Probele metalice supuse fenomenului de coroziune suferă o variație a greutății lor în funcție de caracterul produsului de coroziune care rezultă.

În cazul în care produsul de coroziune se îndepărtează ușor de pe probă atunci se poate aprecia pierderea în greutate a epruvetelor, iar ulterior se poate calcula puterea de protecție cu relația [16, 17]:

$$P\% = \frac{\Delta G \text{ fără inhibitor} - \Delta G \text{ cu inhibitor}}{\Delta G \text{ fără inhibitor}} \times 100$$

în care ΔG este pierderea în greutate a probelor metalice în lipsa sau în prezența inhibitorului.

Precizia metodei utilizate depinde de modul de îndepărtare completă a produselor de coroziune. Curățirea suprafețelor se poate realiza prin mijloace mecanice, iar uneori se poate recurge și la reactivi specifici, care să dizolve numai produsele de coroziune, fără să atace restul metalului. În cazul în care produsul de coroziune este deosebit de aderent la suprafața metalului, atunci se utilizează metoda creșterilor în greutate, în special în cazul coroziunii de tip intercristalin.

Evaluările executate prin metode gravimetrice pot fi realizate în camere de coroziune de construcție specială [18, 19], sau într-o aparatură capabilă să simuleze o cameră de coroziune [20, 21], utilizînd diferiți inhibitori volatili.

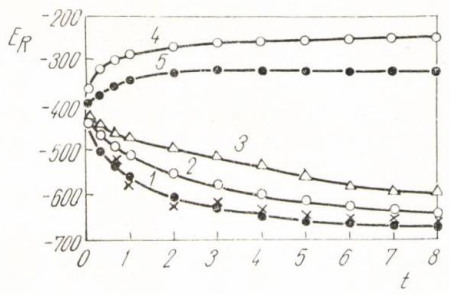


Fig. 5. Dependența de timp a potențialului staționar în soluții neinhibate, în soluții de leucorosin (LkC) și în soluții de dicamină la diferite concentrații:

1 — soluție de dicamină; *2* — soluție de LkC de concentrație 0,11 moli/l; *3* — soluție de LkC de concentrație 0,22 moli/l; *4* — soluție de LkC de concentrație 1,1 moli/l; *5* — soluție de LkC de concentrație 2,2 moli/l

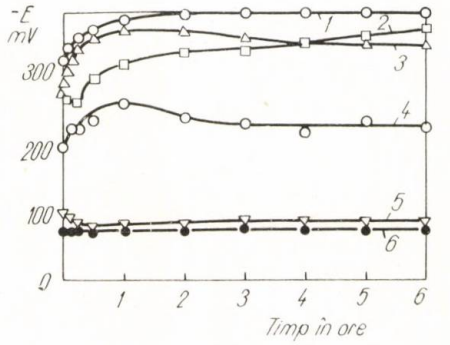


Fig. 6. Valoarea potențialului staționar în funcție de timp:

1 — fără inhibitori în soluție Na_2SO_4 0,1 N; *2* — fără inhibitor în soluție Na_2SO_4 0,01 N; *3* — în prezență de azotit de dicilohexilamină ca inhibitor; *4* — în prezență de carbonat de diciclohexilamină *5* — în prezență de morfolină; *6* — în prezență de benzilamină.

Datele obținute prin metoda gravimetrică permit o orientare asupra gradului de protecție realizat de un inhibitor, dar nu dau posibilitatea să se tragă concluzii referitoare la mecanismul lui de acțiune. Cercetări asupra protecției realizate prin metode gravimetrice au constituit obiectul a numeroase studii privind inhibitorii volatili [19, 21], dar pentru a putea interveni eficient în îmbunătățirea acțiunii de protecție sînt necesare alte metode de evaluare mai sensibile, printre care se numără cele electrochimice.

Metode electrochimice de investigare a puterii de protecție

Metodele electrochimice au început a fi din ce în ce mai mult aplicate la cercetarea coroziunii în laborator. Indiferent de metoda electrochimică folosită, o condiție pentru reușita măsurătorilor este pregătirea probelor. Ele trebuie să fie protejate în zona de contact aer-mediu corosiv deoarece în această regiune apar procese intense de coroziune capabile să influențeze în mare măsură potențialul de electrod. Metodele electrochimice uzual aplicate la studiul inhibitorilor volatili se împart în următoarele categorii:

1) metoda potențialelor de electrod;
2) metoda curbelor de polarizație;
3) metoda curbelor electrocapilare.

1. *Metoda potențialelor de electrod*

Metoda măsurării potențialelor de electrod în cazul inhibitorilor volatili se utilizează prin extindere de la inhibitorii de fază lichidă.

Primele tipuri de măsurători [16] s-au efectuat prin introducerea într-o soluție agresivă a inhibitorilor cercetați și presupuși că realizează protecția în atmosfere corosive. Soluțiile agresive utilizate sînt neutre din punctul de vedere al *p*H-ului (NaCl, Na_2SO_4) pentru a simula condițiile de acțiune a apei. Măsurarea potențialului staționar s-a efectuat prin metoda compensării, observîndu-se o dependență a acestuia de concentrația inhibitorului (fig. 5).

Din măsurătorile efectuate autorii trag concluzia că metoda potențialului de electrod nu este selectivă, acesta fiind, de fapt, un potențial de amestec pentru reacțiile catodice și anodice.

P e r s i a n t s e v a și R o s e n f e l d [22] propun studierea inhibitorilor volatili utilizînd pelicule subțiri de electrolit și asigurînd apariția spontană a inhibitorului pe suprafața metalică, înainte de aplicarea pe electrod a peliculei de electrolit. Prin această metodă se studiază influența sărurilor de amine și a aminelor asupra potențialului de electrod, date care sînt prezentate în figurile 6 și 7. Se observă din datele prezentate că valoarea potențialului staționar se deplasează către domenii pozitive pe măsura creșterii duratei de expunere, depinzînd în același timp și de felul în care se utilizează inhibitorul [10, 22].

R o s e n f e l d [23, 24] studiază în aparatul propus de J i g a l o v a [8] variația potențialului staționar în funcție de timpul de contact prealabil inhibitor-suprafață metalică; și observă că pentru același compus, odată cu creșterea duratei de menținere a plăcuței metalice în atmosferă de inhibitor, potențialul staționar se deplasează către valori pozitive, după care capătă o valoare constantă.

Metodele de determinare a potențialului de electrod prezentate nu simulează condițiile naturale, întrucît toate măsurătorile electrochimice au fost făcute pe straturi de apă cu grosimi variabile între 160 și 350 μ, ceea ce reprezintă o grosime de cîteva sute de ori mai mare decît a straturilor de condensare lineară realizate în condiții naturale.

Condiții apropiate de cele naturale sînt obținute în microelectrodul adsorbtiv construit de K a m i e n s k i și utilizat de M i n d o w i c z [18, 25] și a cărei construcție este prezentată în figurile 8 a — c.

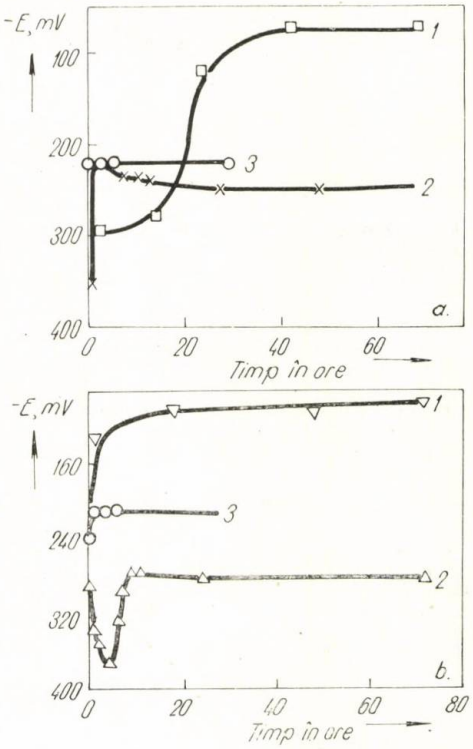


Fig. 7. Variația potențialului staționar al unui electrod de oțel în funcție de caracterul adsorbției benzilaminei și morfolinei:

a — diagrame trasate în prezență de benzilamină; *b* — diagrame trasate în prezență de morfolină; *1* — electrodul a fost menținut în vapori de inhibitor pînă la aplicarea filmului; *2* — electrodul a fost menținut în vapori de inhibitor după aplicarea unui film de soluție corosivă reprezentată de Na_2SO_4 0,001 N; *3* — pe electrod s-a aplicat un film cu 25% din soluția de inhibitor introdusă în soluție de Na_2SO_4 0,01 N.

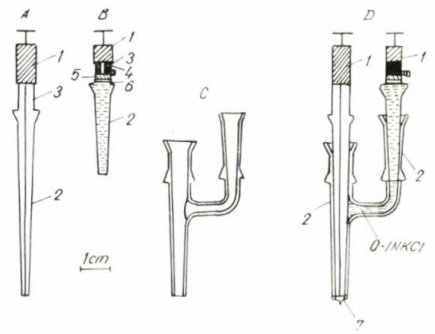


Fig. 8 a. Elementul adsorbtiv:

A — microelectrod de platină; *B* — electrod de referință de calomel (KCl 0,1 N); *C* — ansamblul de legătură lichid; *D* — microelement adsorbtiv; *1* — legături metalice; *2* — suprafețe polizate; *3* — fișe de platină; *4* — mercur; *5* — calomel; *6* — filtru de sticlă; *7* — strat adsorbtiv.

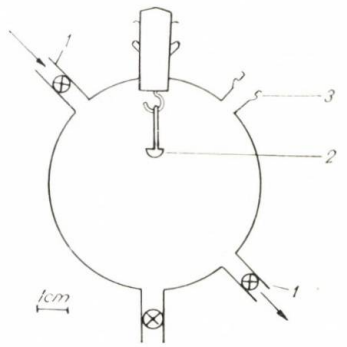


Fig. 8 b. Celulă de măsură:

1 — circulația aerului; *2* — coșulețul de sticlă cu substanță; *3* — microelementul adsorbtiv.

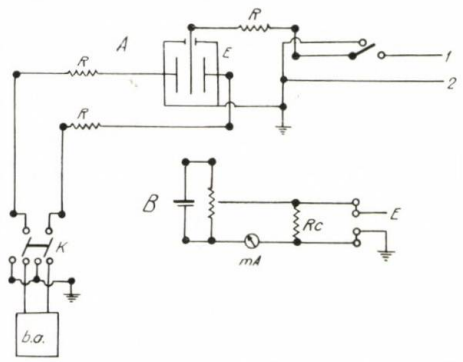


Fig. 8 c. Circuitul electric:

A — sistemul principal de măsură; *B* — sistemul de măsură auxiliar; *b*, *a* — sursă de curent 60 V; *K* — comutator dublu; *E* — electrometru; *R* — rezistență de 1 M Ω; *Rc* — rezistență de calibrare; *1* — microelectrod adsorbtiv; *2* — electrod de referință.

Curbele potențial-timp obținute prin această metodă au fost tratate de diferiți autori în vederea elucidării mecanismului de acțiune a acestui tip de inhibitori. Astfel de curbe pentru substanțele utilizate pe scară largă ca inhibitori volatili de coroziune se găsesc înscrise în figura 9.

T r a b a n e l l i [26], într-un dispozitiv special construit dintr-un exsicator și un termostat, determină modul în care variază potențialul în funcție de timp. Aparatul utilizat este prezentat în figura 10, iar curbele obținute de autor cu acest dispozitiv sînt indicate în figura 11.

A g a r w a l a și T r i p a t h i [27] utilizează pentru măsurarea potențialului de electrod un dispozitiv care reduce substanțial suprafața totală a electrodului supus acțiunii electrolitului.

În general, măsurătorile potențialului de electrod indică în ce măsură substanța cercetată acționează ca inhibitor, prin faptul că se pot sesiza deplasările de potențial în timp, fie către valorile anodice, fie către valorile catodice.

Metodologia de lucru utilizată nu poate simula, însă, condițiile naturale de acțiune a inhibitorilor, deoarece presupune prezența unor straturi de apă condensate pe suprafața metalului, care sînt de cîteva sute de ori mai mari ca grosime decît cele existente în realitate.

2. *Metoda curbelor de polarizare*

M ü l l e r și S c h w a b e [16] ilustrează modul în care se extinde metoda curbelor de polarizație la studiul inhibitorilor volatili de coroziune. Dintre cele două metodologii de lucru posibile pentru obținerea curbelor de polarizație s-a impus modul de lucru potențiostatic, iar autorii citați obțin curbe de tipul intensitate de curent-potențial și densitate de curent-timp pentru dicamină și „Leukorrosin".

T r a b a n e l l i [26] imaginează un dispozitiv deosebit utilizat la determinarea curbelor de polarizație care are drept scop realizarea unei suprafețe minime de contact între electrolitul agresiv și suprafața metalică, în așa fel încît să se simuleze, pe cît posibil, condițiile naturale. Acest aparat este prezentat în figura 12.

Diferiți autori [10, 23, 28, 29] utilizează pentru studiul inhibitorilor volatili metoda curbelor de polarizare reușind,

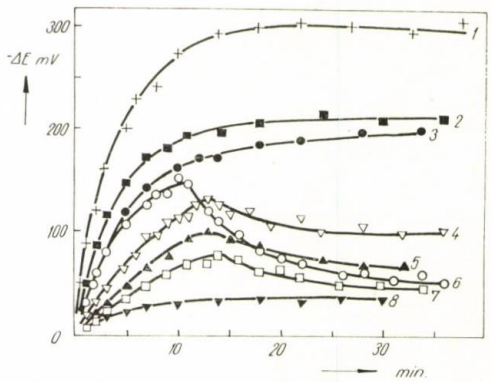


Fig. 9. Curbele potențial-timp obținute prin metoda microelectrodului adsorbtiv:

1 — ciclohexilamină; *2* — azotit de dibenzilamină; *3* — azotit de diciclohexilamină; *4* — benzoat de ciclohexilamină; *5* — benzoat de dibenzilamină; *6* — carbonat de ciclohexilamină; *7* — benzoat de diciclohexilamină; *8* — cromat de diciclohexilamină.

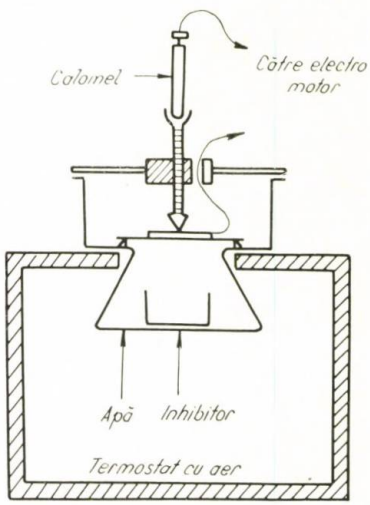


Fig. 10. Dispozitiv experimental pentru măsurarea potențialelor de coroziune.

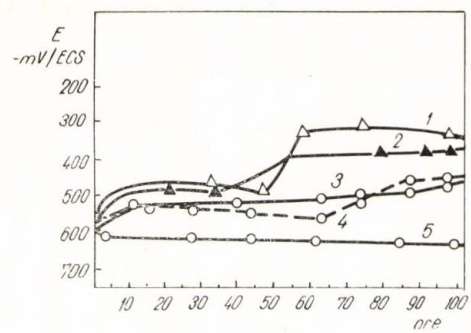


Fig. 11. Variaţia potenţialelor de electrod în funcţie de timp pentru următoarele substanţe:
1 — hexilamină; *2* — N,N-dimetilciclohexilamină; *3* — anilină *4* — ciclohexilamină; *5* — martor.

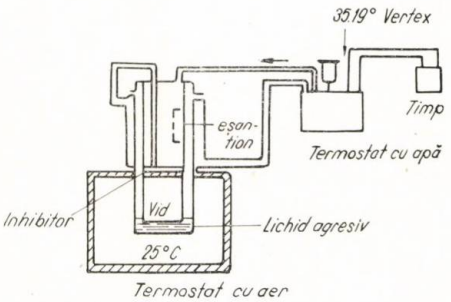


Fig. 12. Dispozitiv experimental pentru măsurarea potenţialelor de coroziune.

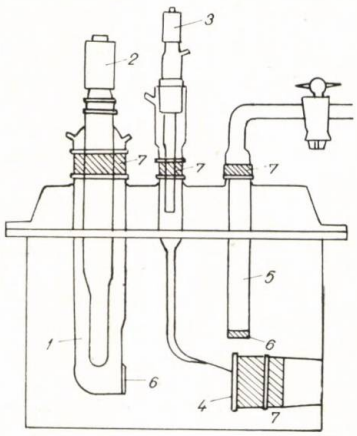


Fig. 13. Celulă experimentală pentru determinarea curbelor de polarizaţie:
1 — compartiment izolat; *2* — electrod de platină; *3* — electrod de sulfat; *4* — eşantion; *5* — intrarea gazului inert; *6* — sticlă fritată; *7* — rodaj normalizat.

în mare măsură, să caracterizeze inhibitorii, fără însă a lucra în condiţii similare cu cele în care acţionează aceste tipuri de substanţe. Toate măsurătorile se efectuează cu celule de polarizare clasice, utilizînd drept electroliţi de lucru săruri cu un *p*H apropiat de valoarea neutră, urmărindu-se în cea mai mare măsură modul în care substanţele investigate accelerează sau frînează reacţiile electrochimice de la anod, respectiv cele de la catod.

T a l b o t şi colaboratorii [30] arată că măsurătorile electrochimice în condiţiile inhibitorilor volatili sînt deosebit de delicate, în special dacă se urmăreşte aprecierea lor în condiţii apropiate de cele reale de utilizare. Se fac cercetări asupra picăturilor de electrolit depuse pe metal, dar aceste încercări prezintă unele inconveniente, cum ar fi:

— soluţia nu poate fi agitată, şi din acest motiv nu se poate evita polarizaţia de concentraţie;

— eşantioanele, în general, sînt aşezate în poziţie orizontală, produsele de coroziune depunîndu-se astfel pe suprafaţa metalului, după care se îndepărtează destul de greu.

Se pare, deci, că este preferabil să se execute măsurători în volume mai mari de electrolit, dar acest lucru este similar cu a studia inhibitorul în fază lichidă. S-a recurs la o metodologie nouă, prin care într-o primă parte a experimentărilor probele metalice sînt lăsate în prealabil într-o incintă în care acţionează inhibitorul. Inhibitorul se adsoarbe pe suprafaţa metalică, şi numai după aceea se efectuează măsurătorile electrochimice clasice. În cazul în care substanţa respectivă este capabilă efectiv să realizeze o protecţie a suprafeţei metalice, acest lucru poate fi pus în evidenţă prin evoluţia potenţialului de coroziune, iar modificarea formei curbei de polarizaţie poate constitui un criteriu calitativ şi cantitativ asupra eficacităţii unui inhibitor volatil.

Măsurătorile efectuate prin metoda descrisă au fost realizate utilizînd o celulă de polarizaţie de o construcţie deosebită (fig. 13), iar curbele de polarizaţie obţinute utilizînd drept inhibitor volatil carbonatul de ciclohexilamină sînt prezentate în figura 14.

Prin metoda curbelor de polarizaţie se obţin rezultate remarcabile în ceea ce priveşte eficacitatea inhibitorului şi a modului acestuia de a acţiona, iar uneori se poate studia chiar posibilitatea extinderii a utilizării unui inhibitor volatil pentru protecţia anticorosivă în medii agresive lichide.

3. *Metoda curbelor electrocapilare* [30, 31]

Este o metodă derivată din polarografie şi permite studiul comportării la adsorbţia electrostatică a unui corp pe o picătură de mercur, în funcţie de sarcina electrică aplicată acestui corp.

În principiu, în urma adăugării unei substanţe inhibitoare la soluţia agresivă, curba electrocapilară a mercurului va fi modificată, iar sensul de deplasare va furniza relaţii asupra modului de acţiune a inhibitorului.

T a l b o t [30] trasează curbele electrocapilare pentru diverşi inhibitori volatili de coroziune; din alura acestora se constată că adsorbţia substanţei utilizate drept inhibitor este predominant fizică şi se realizează în zona anodică a metalului, în cazul în care nu există nici o interacţiune chimică între metal şi inhibitor. Autorul indică curbele electrocapilare ale ciclohexilaminei, din care se observă că aceasta determină o scădere netă a ramurii catodice a curbei; din analiza curbelor de polarizaţie se observă, însă, că amina are un mod de acţiune de tip anodic. Pentru a se lămuri această contradicţie s-a făcut presupunerea că inhibitorul se adsoarbe în mod fizic la catod, la anod avînd loc o adsorbţie de tip chimic, care este specifică şi nedecelabilă pe picătura de mercur.

Rezultatele obţinute prin metoda curbelor electrocapilare se pot interpreta greu, deoarece, pe de o parte, unele substanţe nu acţionează prin adsorbţie electrostatică, iar pe de altă parte, adsorbţia pe picătura de mercur nu este o dovadă că

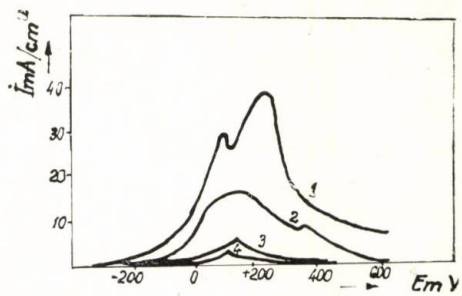


Fig. 14. Curbe de polarizaţie anodică a fierului într-o soluţie de Na_2SO_4 0,5 M/l + carbonat de ciclohexilamină 4 g/l. Potenţiale notate în raport cu electrodul normal de hidrogen:
1 — fără inhibare prealabilă; *2* — după 16 h de inhibare prealabilă; *3* — după 48 h de inhibare prealabilă; *4* — după 60 h inhibare prealabilă.

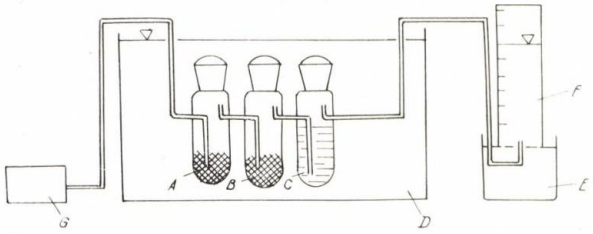


Fig. 15. Schema instalației utilizate pentru măsurarea volatilizării inhibitorilor în fază de vapori:
A — vas cu lichid pentru saturarea aerului; *B* — vas cu inhibitor; *C* — vas cu lichid de adsorbție; *D* — termostat; *E* — baie; *F* — cilindru de măsură; *G* — compresor.

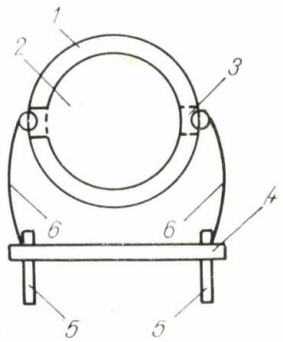


Fig. 16. Schema cristalului de cuarț piezoelectric cu electrozi metalici depuși pe suport:
1 — bandă de cuarț; *2*, *3* — electrozi metalici depozitați pe ambele fețe ale benzii de cuarț; *4* — suport; *5* — piedestal; *6* — resort de legătură.

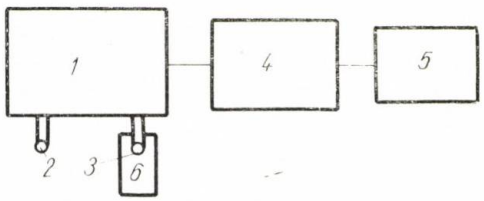


Fig. 17. Schema de principiu a aparatului utilizat pentru studierea inhibitorilor volatili prin metoda piezoelectrică:
1 — oscilator; *2* — șliful de cuarț martor; *3* — șliful de cuarț pentru măsurători; *4* — undometru; *5* — dispozitiv de înregistrare; *6* — vas de sticlă închis.

ea va avea loc și pe metalul studiat. Chiar dacă adsorbția se realizează pe metal, nu se poate cunoaște și nu se poate asimila cinetica de reacție de pe picătura de mercur cu cea de pe metal.

Metoda analitică

1. *Determinarea cantității de anion trecută în faza gazoasă*

Metoda se bazează pe faptul că în majoritatea lor inhibitorii volatili de coroziune sînt săruri organice sau anorganice care în atmosferă corosivă umedă suferă un proces de hidroliză. Gradul de hidroliză este, de fapt, o măsură a puterii inhibitoare a substanței [32], și din acest motiv N e m k o v a [24] propune realizarea analizei fazei gazoase din sisteme statice. Astfel, în vase cilindrice de capacitate constantă se introduce apă distilată într-o cantitate cunoscută, iar în faza de vapori a acestui sistem se depun pe mici plăcuțe diverse tipuri de inhibitori. După un timp de acțiune a inhibitorului în incinta respectivă, se analizează apa din vas, identificîndu-se conținutul în anion fie pe cale colorimetrică [33], fie cu reactivi specifici, cum ar fi, de exemplu, amestecul de acid sulfanilic și naftilamină utilizat pentru determinarea ionului azotit [10].

Metoda s-a extins și pentru determinări în condiții dinamice [34], instalația utilizată fiind prezentată în figura 15.

Principiul metodei constă în analiza conținutului de anioni trecuți în lichidul de adsorbție, din care se barbotează o cantitate constantă de aer la o anumită temperatură și umiditate, aer care este saturat cu vaporii compusului studiat.

Acest tip de determinare prezintă avantajul că poate da relații asupra gradului de hidroliză a inhibitorului studiat, dar este limitată, deoarece se pune problema găsirii unor reactivi sensibili și specifici pentru fiecare tip de anion.

2. *Determinarea unghiului de contact* [14, 35]

L e v i n [14] determină interacțiunea inhibitorului cu suprafața metalică, luînd în considerație următorii doi factori:
— schimbarea unghiului de contact care servește ca măsură a gradului de hidrofobizare a suprafeței;
— efectul de barieră care se măsoară prin timpul necesar pentru distrugerea filmului de inhibitor depus pe diverse suprafețe metalice.

Autori sovietici [14, 35] au măsurat unghiul de contact pentru diverși inhibitori volatili arătînd că sub acțiunea tuturor substanțelor studiate are loc o creștere treptată a unghiului de umezire, care confirmă hidrofobizarea suprafeței, în special, atunci cînd substanțele utilizate au o mare solubilitate în apă. S-a observat, de asemenea, o mărire a unghiului marginal de umezire cu timpul, ceea ce indică o îndesare și o coordonare treptată a peliculei de adsorbție, fenomen ce este provocat, pe de o parte, de mărimea gradului de acoperire a suprafeței metalului cu inhibitorul adsorbit fizic, iar pe de altă parte de formarea treptată a stratului chemiosorbit.

Determinarea unghiului de contact dă indicații asupra gradului de hidrofobizare pe care îl prezintă diversele substanțe, dar acest procedeu nu poate fi considerat ca fiind suficient în aprecierea exclusivă a puterii de protecție, întrucît există inhibitori volatili care nu manifestă proprietăți de hidrofobizare a suprafețelor metalice, aceștia acționînd după alte mecanisme.

Metoda elipsometrică

Autori cehi [36—38] au studiat inhibitorii volatili prin metoda elipsometrică, utilizînd o cameră specială de trecere prin care s-au vehiculat vaporii inhibitorului volatil. Constantele optice ale filmului de inhibitori nu se deosebesc substanțial de constantele filmului de aer adsorbit care se găsește întotdeauna la suprafața metalului, și din acest motiv se impune desorbția acestui strat. Măsurătorile au fost efectuate desorbind succesiv inhibitorul și aerul de pe suprafața metalului, datele elipsometrice obținute conducînd la concluzia că grosimea filmului de inhibitor este de 3—15 Å, aceasta în funcție de natura substanței utilizate, a metalului și de temperatura de lucru.

Metoda elipsometrică permite urmărirea cineticii procesului de adsorbție a substanței la suprafața metalului, făcînd parte din categoria metodelor nedestructive de studiu, dar aplicarea ei este limitată datorită faptului că nu dă rezultate reproductibile decît pentru o grosime a stratului de inhibitor de maximum 2 000 Å.

Metode bazate pe variația oscilațiilor cristalelor piezoelectrice

Metoda se înscrie printre încercările recente de studiu al inhibitorilor volatili [37], și anume constă în construirea unei balanțe analitice „piezoelectrice". Prin această metodă se determină variația masei electrozilor metalici în funcție de modificarea frecvenței oscilațiilor șlifului piezoelectric pe care s-a depus metalul de încercare. Șliful piezoelectric are forma unei plăci rotunde tăiate dintr-un monocristal de cuarț, care are pe ambele părți cîte un electrod metalic obținut prin evaporarea metalului în vid (fig. 16).

Din alte lucrări de specialitate [39] se cunoaște că se poate stabili o corelație între frecvența de oscilație a cuarțului, temperatura și masa electrozilor metalici depuși pe acesta. În figura 17 este prezentată schema de principiu a aparatului utilizat pentru studierea modului în care alcoolul lauric și dibutilftalatul în fază de vapori asigură o protecție anticorosivă.

Prin această metodă s-a comparat viteza de corodare a metalelor în absența și în prezența inhibitorului timp de 17 ore într-un mediu corosiv apos, cu un conținut de 0,03 g/l SO_2.

Volrabova [40] arată că efectul piezoelectric se poate aplica şi la controlul grosimii şi al vitezei de depunere a filmelor de inhibitori pe diferite suprafeţe. Autorii au studiat adsorbţia nitrofenolatului de ciclohexilamină pe cupru şi argint în condiţii atmosferice, precum şi coroziunea cuprului şi zincului la o umiditate relativă de 100%, în absenţa sau în prezenţa ortonitrofenolatului de ciclohexilamină sub formă de vapori sau adsorbit în prealabil pe suprafaţa metalică.

Există unele limitări în aplicabilitatea metodei, printre care trebuie amintită aceea că se pot folosi atmosfere prea agresive sau temperaturi prea ridicate, deoarece în primul caz toate legăturile metalice se distrug, iar în cel de-al doilea caz apar unele erori în frecvenţa oscilaţiilor cristalului piezoelectric.

Analizarea comportării substanţelor inhibitoare prin metode radioactive

Metoda trasorilor radioactivi constituie un mijloc de studiu al coroziunii recent elaborat şi constă în măsurarea radioactivităţii stratului de coroziune. Din valoarea de radioactivitate obţinută se apreciază cantitatea de substanţă adsorbită pe suprafaţă. Se procedează la introducerea în mediul corosiv a unei mici cantităţi din izotopul radioactiv al unui element, care intră într-o anumită proporţie în compoziţia stratului. Dacă se cunoaşte care este raportul dintre cei doi izotopi în cantitatea de izotopi determinată experimental, se poate calcula grosimea stratului depus pe suprafaţa probei şi, deci, gradul de coroziune a metalului respectiv.

Trabanelli [26] a folosit drept inhibitor *n*-dodecilamina, marcată cu tritiu, pentru a demonstra adsorbţia acestei amine pe suprafaţa metalului. Probele metalice au fost menţinute într-o atmosferă de inhibitor un timp binecunoscut, după care inhibitorul marcat cu tritiu a fost desorbit într-o soluţie metanolică care s-a analizat ulterior, introducîndu-se într-un numărător de scintilaţii.

Fiegna [41] studiază cinetica adsorbţiei şi desorbţiei *n*-dodecilaminei marcată cu tritiu, constatîndu-se că timpul necesar atingerii unui echilibru de adsorbţie este de circa 3 ori mai mare atunci cînd suprafaţa este ruginită comparativ cu utilizarea unei suprafeţe curate. De asemenea, în ceea ce priveşte desorbţia, se observă că în cazul existenţei unei rugini pe suprafaţa probei procesul se desfăşoară mult mai lent.

S-au executat încercări cu azotit de diciclohexilamină marcat cu C_{14} şi s-a observat că circa 10% din suprafaţa acoperită de acesta se prezintă sub forma unui monostrat [1, 42]. S-au executat în acest caz studii cinetice privind adsorbţia şi desorbţia şi s-a observat că în cazul desorbţiei aproximativ 25% din cantitatea adsorbită sînt cedate relativ repede, restul fiind eliminat foarte încet, respectiv circa 1% din cantitate se desoarbe într-un interval de 24 h.

Tot prin metode radioactive s-a studiat în ce măsură amina împiedică condensarea vaporilor de apă la suprafaţa metalului. În acest sens au fost supuse acţiunii vaporilor de apă plăcuţe de fier tratate sau nu cu inhibitor în prezenţa tritiului, ca un component al apei, cu o radioactivitate specifică de 5 mC/ml apă. S-a observat că radioactivitatea conferită de plăcile metalice tratate cu inhibitor a fost de 2,5 ori mai mică decît cea conferită de plăcuţele netratate. Astfel, s-a putut aprecia că numărul de straturi monomoleculare de apă depuse pe plăcile netratate este de 8—10, iar pe plăcuţele metalice tratate el se reduce la 4. În cazul în care suprafaţa a fost în prealabil oxidată datorită caracterului hidrofil al oxigenului, numărul de straturi de apă adsorbită este cu mult mai mare.

Distribuţia inhibitorului volatil pe suprafaţa metalului a fost studiată de Henriksen [43], care a utilizat carbonatul de ciclohexilamină marcat cu C_{14}. Din datele experimentale prezentate de autor se observă că ciclohexilamina acţionează în spaţiul central anodic, iar bioxidul de carbon în spaţiul catodic, ceea ce vine în sprijinul ideii că sărurile de amine sînt inhibitori volatili cu acţiune mixtă.

Metoda trasorilor radioactivi este, deci, folosită la determinarea gradului de adsorbţie, a naturii forţelor de adsorbţie, a gradului de acoperire, ea fiind utilizată în mare parte la elucidarea mecanismelor proceselor de coroziune şi de inhibare.

Concluzii

Problema utilizării inhibitorilor volatili pentru protecţia în atmosfere gazoase corosive a suprafeţelor metalice este de strictă actualitate. Ea are importanţă atît din punct de vedere teoretic, cît şi practic. Studiul capacităţii de protecţie nu se realizează de această dată prin metode unitare şi se recurge la adaptarea metodelor clasice de evaluare a inhibitorilor pentru fază lichidă, în condiţiile de acţiune a inhibitorilor volatili.

Bibliografie

1. Richter, K., Chemische Schule, **15**, nr. 5, 1968, p. 53.
2. Mantovani, J., Corrosion et Anticorrosion, **6**, nr. 7—8, 1958, p. 258.
3. Persiantseva, V., Rosenfeld, I. L., Issledovania po korozii metalov, nr. 5, 1959, p. 41.
4. Waxter, A., Skay, T. şi Stillman, N., Corrosion, **7**, nr. 9, 1951, p. 284.
5. Rowden, S., Corrosion Technology, **5**, nr. 4, 1958, p. 117.
6. Char, R. Trulame, L., Trans. Inst. Chem. Eng., **47**, 1969, p. T177.
7. Lukonina, T. I., Jigalova K. A., şi Rosenfeld, I. L., Zavodskaya Lab., **22**, nr. 16, 1956, p. 1463.
8. Backer, H. R., Ind. Eng. Chem., **46**, nr. 12, 1954, p. 2592.
9. Cimetiere, C., Chim. mod., **4**, nr. 30—33, 1959, p. 321.
10. Persiantseva, V. P., Rosenfeld, I.L., Novitkaia, M. A. Akimova, T. I. şi Labutin, A. L., Vestnik Tehniceskoi i Economiceskoi Informaţii nr. 2, 1961, p. 68.
11. Whitman, A., Russel, P. şi Altier, F., Ind. Eng. Chem., **16**, 1924, p. 665.
12. Putilova, I. N., Balezin, S. A. şi Barranik, V. P., Inghibitorii Korozii Metalov, Goshimizdat, Moskva, 1958, p. 83.
13. Mantovani, G., Discussion, Beitrag auf der Tagung „Inhibitoren" Comptes Rendus, Ferrara, 1960, p. 310.
14. Levin, S. Z., Ghintsberg, S. A., Dinner, I. F. şi Kucinsky, V. N., Symposium Europeen sur les Inhibiteurs de Corrosion Comptes Rendues, Universita degli studii di Ferrara, Ferrara, 1966, p. 765.
15. Guyotte, M., Corrosion et Anticorrosion, **1**, nr. 30—33, 1959, p. 295.
16. Müller, G. şi Schwabe, K., Chem. Tech. (Berlin), **13**, 1961, p. 268.
17. Drimuş, I., Revista de coroziune, **2**, nr. 1, 1972, p. 45.
18. Mindowicz, E., Third Congress on Metallic Corrosion, Moscou 1966, Goshimizdat, Moscva 1968, p. 163.
19. Ghintzberg, S. A., Zhur. priklad. Khim., **33**, nr. 1, 1960, p. 243.
20. Rhodes, C. A., Corrosion Prevention and Controle, **4**, nr. 4, 1957, p. 37.
21. Horwath, I. şi Rauscher, A., Corrosion Weeks — Manifestation Europeène Federation Corrosion 1968, Akad. Kiado, Budapest, 1970, p. 619.
22. Rosenfeld, I. L., şi Persiantseva, V. P., Symposium Europeen sur les Inhibiteurs de Corrosion-Comptes Rendus, Universita degli Studii de Ferrara, Ferrara 1961, p. 329.
23. Desai, M. N., Rama, S. S. şi Punjâni, P. K., Ann. Univ. Ferrara, Sez. 5, Suppl. 5 (N.S.), 1971, p. 159.
24. Nemcova, J., Symposium Europeen sur les Inhibiteurs de Corrosion-Comptes Rendus, Universita degli Studii di Ferrara, Ferrara 1966, p. 792.
25. Mindowicz J., şi Pucialska, D., Corrosion Sci., **4**, 1964, p. 179.
26. Trabanelli, G., Fiegna, A. şi Carassiti V., Trib. CEBEDEAU, **20**, nr. 288, 1967, p. 460.
27. Tomaşov, N. D. şi Benkstis, C. G., Issledovania po korozii metalov, 1959 p. 53.
28. Garz, I. şi Schwabe, K., Werkst. Korros., (Weinheim), **14**, nr. 10, 1963, p. 842.
29. Rosenfeld, I. L., Persiantseva, V. P. şi Terentiev, P. B., First International Congress on Metallic Corrosion 1961, Butterworths London 1962, p. 651.
30. Fiaud, Ch., şi Talbot, J., Bull. Soc. chim. France nr. 2, 1968, p. 528.
31. Graham, D., J. Electrochem. Soc., 99, 1962, p. 371c.
32. Rosenfeld, I. L., Persiantseva, V. P. şi Terentiev, P. B., First Congress International on Metallic Corrosion, Londra 1961, Butterworths London, 1962, p. 351.
33. Mantovani, G., Gazz. chim. Ital., **89**, 1959, p. 1687.
34. Jäger, L., Biros, L., Erdös, E., Chem. Listy, **48**, 1954, p. 1737.
35. Ghintsberg, S. A., Zasch. Metal. **5**, nr. 3, 1969, p. 340.
36. Volrabova, E., Third International Congress on Metallic Corrosion Moscou 1966, Goshimizdat, Moscva 1968, p. 140.
37. Krüger, J., Corrosion, **22**, 1966, p. 88.
38. Vasicek, A., Optika tenkychvistev-Mereni a vytvareni tenkych vrstev v optica, C.S.A.V. Praha 1957, p. 102.
39. Nikolaşek, A., Sdielovaci Tehnika, **5**, nr. 10, 1957, p. 210.
40. Volrabova, H., Volenik, K., Vlasokova, L. şi Nemkova, J., Brit. Corrosion J., **3**, 1968, p. 77.
41. Fiegna, A., Trib. CEBEDEAU, **21**, nr. 300, 1968, p. 553.
42. Schwabe, C., Z. phys. Chem. (Leipzig), **226**, nr. 1—2, 1964, p. 1.
43. Henriksen, J. F., Corrossion Sci., **12**, 1972, p. 433.

MARIA BĂLAN
EUGEN DACIN
MARIA MANEA

Epurarea apelor reziduale impurificate cu metanol

628.543; 661.721.42

The paper deals with the study of residual waters impurified with methanol and treated by various techniques of physical, chemical and biological nature. The results obtained by each method are also presented. From the tests carried out, it results that a good efficiency in treating the methanol-impurified waters by the biological method can only be obtained up to a maximum charge of 300 mg/l.

Din unele procese tehnologice petrochimice rezultă ape impurificate cu metanol, care devin toxice pentru treapta de tratare biologică la o încărcare ce depășește 200 mg/l [1].

În vederea epurării acestor ape, s-au încercat în laborator trei trepte de tratare: locală, chimică și biologică. Tratarea locală s-a efectuat pe ape rezultate din proces, impurificate cu cantități ridicate de metanol; tratarea chimică s-a realizat pe ape reziduale recoltate din fluxul general al unui combinat petrochimic înainte de intrarea în stația de epurare, în amestec cu ape impurificate cu metanol în prealabil tratate local; tratarea biologică s-a realizat pe ape reziduale recoltate după treapta de tratare chimică care apoi au fost impurificate în laborator cu doze progresive de metanol.

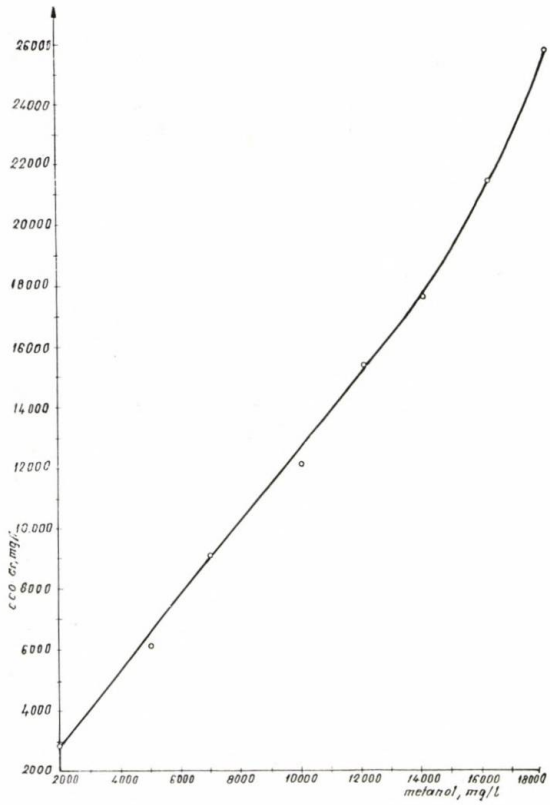


Fig. 1. Creșterea CCO Cr, funcție de încărcarea în metanol (2000–1800 mg/l) adăugat în apă distilată

Încărcarea cu metanol a apelor reziduale a fost exprimată prin determinarea consumului chimic de oxigen (CCO Cr, STAS 6954-64). Încercările s-au efectuat pe probe de ape sintetice cu o încărcare cu metanol cuprinsă între 50 și 18 000 mg/l. Raportul între încărcarea organică (CCO Cr) și concentrația de metanol este prezentat în figurile 1 și 2, de unde se poate citi încărcarea organică (CCO Cr) și cantitatea de metanol introdusă atît în apă distilată, cît și într-o apă reziduală cu un conținut inițial cunoscut de încărcare organică (CCO Cr).

Experimentări de laborator

a. *Tratarea locală* a apelor impurificate cu metanol.

Apele supuse tratării au avut caracteristicile prezentate în tabelul 1. În general, aceste ape au avut un aspect limpede, *p*H-ul a fost cuprins între 5,0 și 6,8 și încărcarea organică exprimată în CCO Cr între 2 860 și 8 296 mg/l. De asemenea, s-au găsit urme de polimeri, benzină și catalizatori.

Tratarea locală s-a efectuat prin încercări fizice de îndepărtare a metanolului din apa impurificată. Astfel, s-au făcut încercări de îndepărtare a unei fracțiuni de cap de 5 și 10% prin distilare la 90—95°C, realizate pe o aparatură de laborator, care a constat dintr-un balon de distilare de 1 l, o coloană de fracționare cu înălțimea de 50 cm și diametrul de 2 cm, umplutură cu cilindri de sticlă și eficacitate de 5 tt., cap de coloană și vas de recepție.

Rezultatele obținute în urma încercărilor de antrenare sînt prezentate în tabelul 2, de unde rezultă că prin îndepărtarea unei fracțiuni de cap de 5% la proba medie încărcarea organică (CCO Cr) scade cu 81,0%, iar prin îndepărtarea unei fracțiuni de cap de 10% încărcarea organică scade cu 92%. Extractele de fracțiuni de cap de 5 sau 10% pot fi reintroduse în proces în vederea recuperării metanolului.

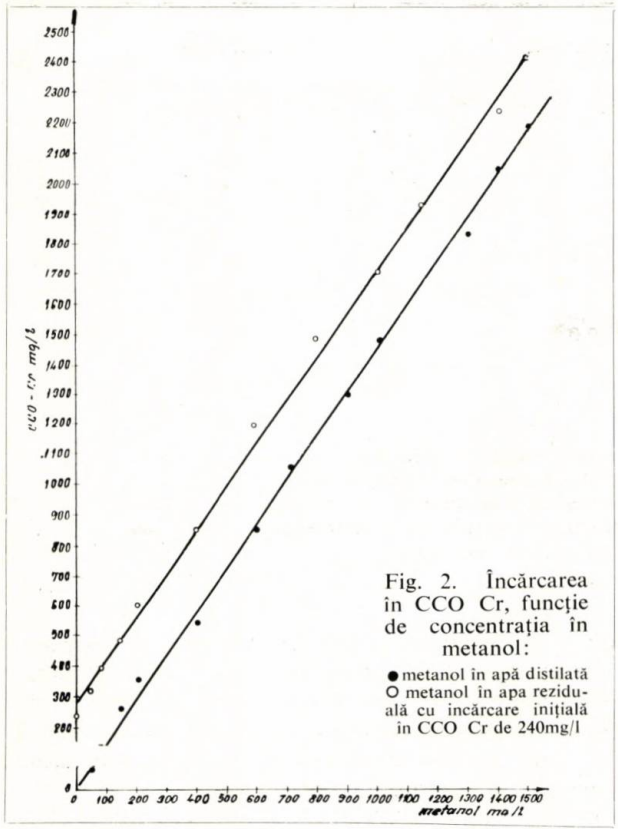


Fig. 2. Încărcarea în CCO Cr, funcție de concentrația în metanol:
● metanol în apă distilată
○ metanol în apa reziduală cu incărcare inițială în CCO Cr de 240mg/l

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PROBELOR DE APĂ REZIDUALĂ IMPURIFICATE CU METANOL

Nr. probei	Aspect	*p*H	Metanol, mg/l	CCO Cr, mg/l	Alți impurificatori
1	Limpede	6,8	2 496	3 668	Urme de benzină, polimeri și catalizatori
2	Limpede	5,0	6 253	8 296	
3	Limpede	6,0	2 165	2 860	
Probă medie	Limpede	5,4	4 063	5 140	

Tabelul 2

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN TRATAREA FIZICĂ A APELOR ÎNCĂRCATE CU METANOL

Nr. probei	CCO Cr, mg/l inițial	Antrenare la 90—95°C					
		cap 5%	cap 10%	reziduu de la cap 5%		reziduu de la cap 10%	
		CCO Cr, mg/l	CCO Cr, mg/l	CCO Cr, mg/l	randament de epurare, %	CCO Cr, mg/l	randament de epurare, %
1	3 668	14 200	8 800	790	78,0	186	94,5
2	8 296	61 380	43 600	2 660	68,0	908	89,2
3	2 860	14 860	9 504	800	72,4	193	93,3
Probă medie	5 140	30 130	23 035	980	81,0	416	92,0

Tabelul 3

CARACTERISTICILE PROBELOR DE APĂ REZIDUALĂ ÎNAINTE DE AMESTECUL CU APELE IMPURIFICATE CU METANOL

Nr. crt.	Specificația	Încărcarea exprimată în:	Numărul probelor					
			1	2	3	4	5	6
1	*p*H	—	10,3	7,6	9,2	9,0	8,6	9,0
2	Extractibile totale	mg/l	79,0	65,8	86,0	99,5	60,0	42,0
3	CCO Cr	mg/l	448	360	353	380	480	260
4	CBO_5	mgO_2/l	153	113	115	145	148	85
5	Suspensii	mg/l	96	84	240	49,5	147	46
6	Reziduu fix	mg/l	550	456	398	424	590	460

Tabelul 4

CARACTERISTICILE PROBELOR DE APĂ REZIDUALĂ ÎN AMESTEC CU APELE ÎNCĂRCATE CU METANOL (20:1)

Nr. crt.	Specificație	Încărcarea exprimată în:	Numărul probelor					
			1	2	3	4	5	6
1	*p*H	—	10,0	7,4	9,0	8,9	8,4	8,8
2	Extractibile totale	mg/l	77,6	63,9	83,2	95,0	54,0	41,8
3	CCO Cr	mg/l	504	413,0	416	442	536	316
4	CBO_5	mgO_2/l	150	122,0	116	149	153	76,8
5	Suspensii	mg/l	90,8	80,0	221	47,2	134	42,0
6	Reziduu fix	mg/l	522,0	428	380	408	552	445

Tabelul 5

CARACTERISTICILE PROBELOR DE APĂ REZIDUALĂ ÎN AMESTEC CU APELE ÎNCĂRCATE CU METANOL (10:1)

Nr. crt.	Specificație	Încărcarea exprimată în:	Numărul probelor					
			1	2	3	4	5	6
1	*p*H	—	9,7	7,2	8,8	8,7	8,2	8,7
2	Extractibile totale	mg/l	75,0	60,1	78,8	91,0	50,6	36,8
3	CCO Cr	mg/l	563	464	469	496	601	368
4	CBO_5	mgO_2/l	156	130	124	153	161	80,3
5	Suspensii	mg/l	85,8	76,4	210,0	41,3	125	39,8
6	Reziduu fix	mg/l	510	403	364	390	530	420

Tabelul 6

REZULTATELE OBȚINUTE LA TRATAREA CHIMICĂ A APELOR REZIDUALE ALE COMBINATULUI TRATATE CU 100 mg/l SULFAT FEROS

Nr. probei	Caracteristicile apei netratate			Cantitate de CaO, mg/l, folosită la corectare *p*H	Caracteristicile apei tratate și eficiența tratării					
					*p*H		CCO Cr		suspensii	
	CCO Cr, mg/l	suspensii	*p*H		înainte de tratare	după tratare	mg/l	randamente de epurare, %	mg/l	randamente epurare de %
1	448	96	10,3	—	10,3	8,6	285	36,3	6	94,0
2	360	84	7,6	40	10,0	8,3	224	36,9	4	94,4
3	353	240	9,2	—	9,2	8,0	216	38,8	8	96,6
4	380	49,5	9,0	—	9,0	7,7	240	37,0	4	92,2
5	480	147	8,6	20	9,2	7,5	308	35,8	5,2	96,8
6	260	46	9,0	—	9,0	7,7	168	35,5	4	91,2

Tabelul 7

REZULTATELE OBȚINUTE LA TRATAREA CHIMICĂ A APELOR REZIDUALE ALE COMBINATULUI ÎN AMESTEC CU APELE IMPURIFICATE CU METANOL (amestec 20:1), TRATATE CU 100 mg/l SULFAT FEROS

Nr. probei	Caracteristicile apei netratate			Cantitate de CaO, mg/l, folosită la corectare *p*H	Caracteristicile apei tratate și eficiența tratării					
					*p*H		CCO Cr		suspensii	
	CCO Cr, mg/l	suspensii	*p*H		înainte de tratare	după tratare	mg/l	randament de epurare, %	mg/l	randament de epurare, %
1	504	90,8	10,0	—	10,0	8,2	330	34,3	6,0	93,8
2	413	80,0	7,4	35	10,0	8,5	270	34,4	5,3	93,6
3	416	221	9,0	—	9,0	7,9	265	36,2	8,1	96,5
4	442	47,2	8,9	20	9,3	7,8	292	34,0	4,0	91,2
5	536	134	8,4	30	9,0	7,5	335	37,2	6,2	96,0
6	316	42	8,8	20	9,2	7,4	210	33,4	4,0	90,5

Tabelul 8

REZULTATELE OBȚINUTE LA TRATAREA CHIMICĂ A APELOR REZIDUALE ALE COMBINATULUI ÎN AMESTEC CU APELE IMPURIFICATE CU METANOL (amestec 10:1), TRATATE CU 100 mg/l SULFAT FEROS

Nr. probei	Caracteristicile apei netratate			Cantitate de CaO mg/l folosită la corectare *p*H	Caracteristicile apei tratate și eficiența tratării					
					*p*H		CCO Cr		suspensii	
	CCO Cr, mg/l	suspensii	*p*H		înainte de tratae	după tratare	mg/l	randament de epurare, %	mg/l	randament de epurare, %
1	563	85,8	9,7	—	9,7	8,3	376	33,2	5,0	94
2	464	76,4	7,2	40	10,1	8,4	318	31,4	4,1	94,5
3	469	210,0	8,8	20	9,3	8,1	309	34,2	7,2	98,5
4	496	41,3	8,7	25	9,4	8,2	341	31,2	4,0	90,2
5	601	125	8,2	35	9,2	8,0	395	34,3	5	95,5
6	368	39,8	8,7	30	9,2	8,0	237	35,4	3,1	95,0

b. *Tratarea chimică*

Experimentările s-au realizat aplicînd tehnica de laborator descrisă în literatura de specialitate [2, 3, 4].

Tratarea chimică s-a făcut cu sulfat feros (conc. 10%) folosind apa reziduală din combinat, ca atare și în amestec cu apa impurificată cu metanol în proporția debitelor de amestec (raport 10: 1 și 20: 1).

Apa reziduală supusă tratării a fost recoltată înainte de intrarea în stația de tratare chimică a combinatului. Caracteristicile apelor reziduale sînt prezentate în tabelul 3.

În tabelele 4 și 5 se pot urmări caracteristicile apelor reziduale rezultate în urma amestecurilor. În cazul unui amestec de 20: 1 încărcarea organică crește cu aproximativ 50 mg/l, iar în cazul unui amestec de10: 1, încărcarea organică crește cu aproximativ 100 mg/l.

Doza optimă de tratare chimică cu sulfat feros a fost de 100 mg/l, iar *p*H-ul cuprins între 9 și 10.

În tabelul 6 sînt prezentate rezultatele obținute în cazul tratării chimice a apelor reziduale ale combinatului. Randamentul de îndepărtare a încărcării organice este cuprins între 35,5 și 38,8%, iar la suspensii între 91,2 și 96,8%.

Rezultatele obținute la tratarea chimică a apelor reziduale ale combinatului în amestec cu apele încărcate cu metanol sînt prezentate în tabelele 7 și 8. Randamentul de îndepărtare la încărcarea organică (CCO Cr) este cuprins între 33,4 și 37,2% la un amestec de 20: 1 și între 31,2 și 35,4% la un amestec de 10: 1, iar suspensiile au fost îndepărtate la ambele amestecuri în proporție de peste 90%.

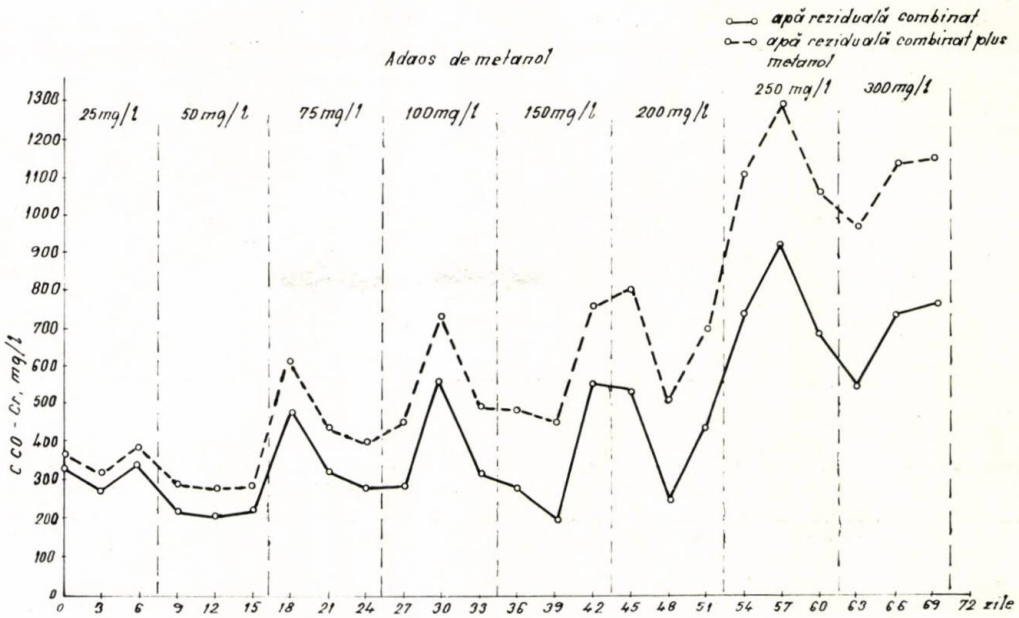


Fig. 3. Variația consumului chimic de oxigen, în funcție de adaosul de metanol (25—300 mg/l) în apă impurificată a combinatului

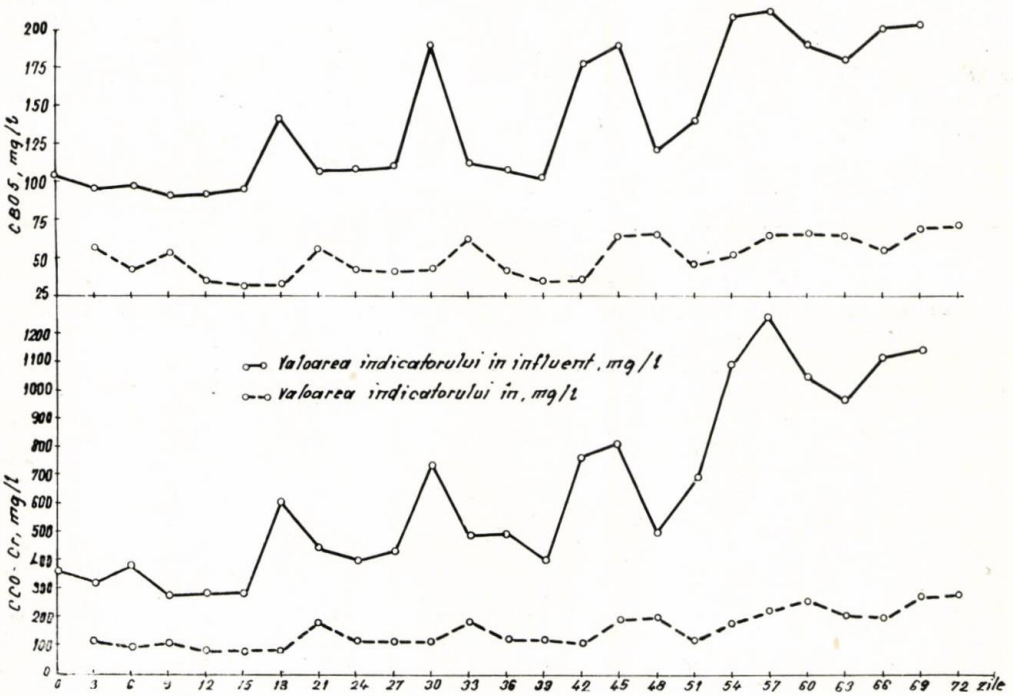


Fig. 4. Eficiența reducerii consumului biochimic de oxigen și a consumului chimic oxigen a apelor de alimentare în treapta I (amestec, combinat plus metanol (25—300 mg/l)

c. *Epurarea biologică*

Experimentările s-au efectuat pe o instalație de laborator în două trepte de epurare. Instalația a fost alimentată cu apă reziduală rezultată de la stația de tratare a combinatului după treapta de tratare chimică, în care s-a adăugat metanol în proporție crescîndă.

Randamentele de epurare au fost urmărite atît prin analizarea din punct de vedere chimic a efluentului instalației (CCO Cr, CBO_5), cît și prin determinarea caracteristicilor nămolului (concentrații de suspensii totale în aerotanc, indice de nămol, volum de nămol).

În figurile 3, 4 și 5 sînt prezentate rezultatele obținute la epurarea biologică a apelor de la combinat tratate chimic, cu adaos crescînd de metanol; s-a început cu 25 mg/l și s-a ajuns pînă la 300 mg/l; după această doză nămolul biolog a prezentat fenomenul de umflare.

Pe acest interval de impurificare cu metanol s-a obținut un randament de reducere a consumului chimic de oxigen (CCO Cr) la treapta I cu 66—80%, iar la consumul biochimic de oxigen (CBO_5) cu 41—69%; la treapta a II-a, CCO Cr a scăzut cu 44—65%, iar CBO_5 cu 46—75%.

Cercetările efectuate în laborator în scopul tratării apelor reziduale impurificate cu metanol au condus în prezent la următoarele concluzii:

În urma tratării locale a apelor impurificate cu metanol s-a realizat un randament de îndepărtare a

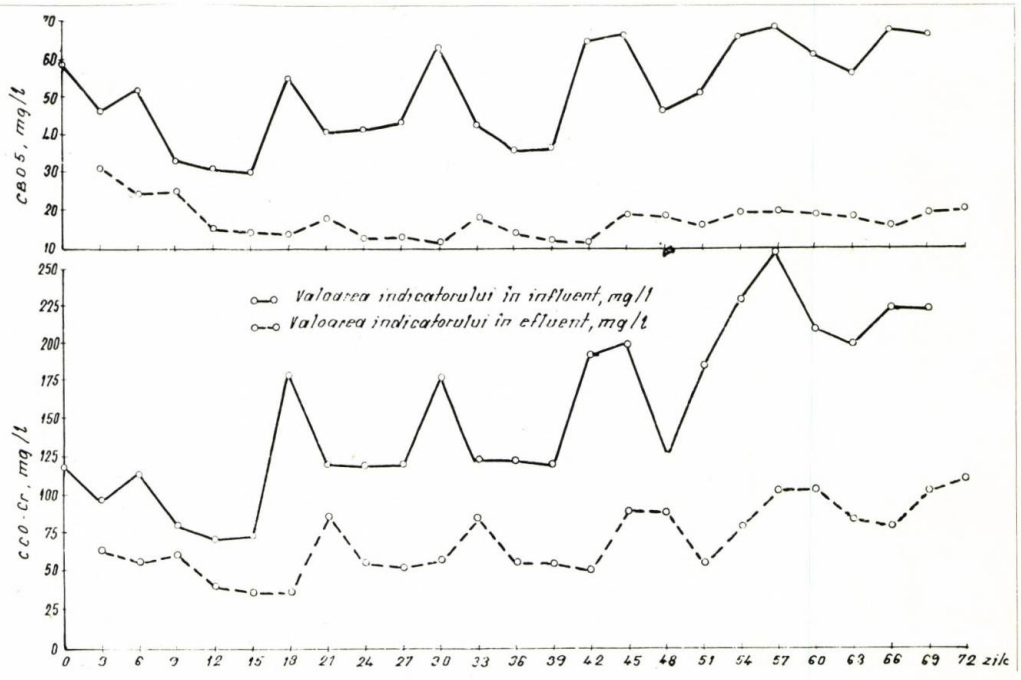


Fig. 5. Efluența reducerii consumului biochimic de oxigen și a consumului chimic de oxigen a apelor de alimentare în treapta II (amestec combinat plus metanol 25—300 mg/l)

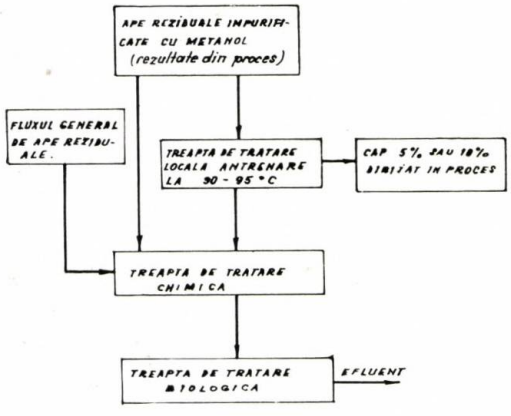


Fig. 6. Schema tratării apelor reziduale impurificate cu metanol.

încărcării organice (CCO Cr) de 81% la o extracție a unei fracțiuni de cap de 5% și de 92,0% la o extracție a unei fracțiuni de cap de 10%.

Tratarea chimică făcută pe apele impurificate cu metanol după tratarea locală și în amestec cu apele reziduale din fluxul general al combinatului, tratate cu 100 mg/l sulfat feros, la *p*H de 9—10, a dat un randament de îndepărtare a încărcării organice (CCO Cr) de 33,4—37,2% la amestecul de 10: 1 și de 31,2—35,4% la amestecul de 20: 1.

Tratarea biologică a apelor reziduale prelucrate în prealabil chimic și apoi impurificate în doze progresive de metanol a dat rezultate bune pînă la o încărcare de 300 mg/l, după această doză indicatorii biologici din nămolul activ au dispărut, iar nămolul a prezentat fenomenul de umflare.

★

În figura 6 se prezintă o schemă generală de tratare a apelor reziduale încărcate cu metanol, avînd trei trepte de tratare: locală, chimică și biologică.

Pentru reducerea concentrației de metanol din apele impurificate rezultate din proces, se recomandă o tratare locală prin îndepărtarea unei fracțiuni de cap de 5 sau 10%, prin distilare la 90—95°C, fracțiuni care pot fi reintroduse în proces, în vederea recuperării metanolului.

În cazul în care cantitatea de metanol din apele impurificate rezultate din proces prin diluție cu apele reziduale ale fluxului general scade sub 300 mg/l, după amestec ele pot fi trimise direct, fără o prealabilă tratare locală, la stația de tratare chimică.

Apele impurificate cu metanol se pretează la tratarea biologică în două trepte numai pînă la o încărcare maximă de 300 mg/l. Se recomandă ca instalația biologică să funcționeze sub 300 mg/l metanol.

Bibliografie

1. * * * Ocistka proizvodstvennih stocini vod. Ed. Himiia, Leningrad, 1967.
2. D e g r e m o n t, Memento technique de l'eau, Paris, 1972.
3. C h o e n, J. M., J. Amer. Water Works Assoc., **49**, nr. 11, 1957, p. 1425.
4. * * * A.P.I., Manual on Dispasol of Refinery Wastes, **III**, New York 1960.

* * *

ION PARALESCU
ANCA TAȘCĂ-DĂNESCU

Determinarea unor elemente din medii biologice cu ajutorul spectrofotometriei de absorbție atomică

D.C. 543.422:546

This monographical paper presents the recent applications of atomic absorption spectrophotometry (with and without flame) relating to the determination of major and minor elements (Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Se, Sn, Sr, Te, Tl, V, Zn), in different biological media.

Considerații generale

Primele studii și aplicații analitice ale spectrofotometriei de absorbție atomică au fost publicate simultan, în 1955, de către W a l s h [1] în Australia și A l k e m a d e și M i l a t z [2] în Olanda. Ținînd cont de numărul mare de publicații referitoare la absorbția atomică și de multitudinea sau diversitatea de aparate, după numai 20 de ani, se poate considera că această metodă de analiză s-a dezvoltat într-un ritm deosebit.

Spectrofotometria de absorbție atomică se poate defini ca o metodă analitică de dozare a concentrației unui element dintr-o probă, măsurînd absorbția unei radiații electromagnetice de o lungime de undă specifică și caracteristică elementului de dozat, la trecerea printr-un mediu în care se produc vapori atomici ai aceluiași element, într-un mod controlat ca distribuție, reproductibilitate și precizie.

Există mai multe căi de obținere a vaporilor atomici, dintre care, procedeele frecvent folosite constau în pulverizarea soluției într-o flacără sau în folosirea de atomizoare fără flacără.

Pentru determinarea concentrației unui element dintr-o probă aplicînd spectrofotometria de absorbție atomică se utilizează aparate cu diverse montaje, a căror schemă-bloc cuprinde: generatorul de fotoni sau sursa primară de radiații (lampă cu catod perforat, lampă de descărcare, sursă fără electrod, laser etc.); generatorul pentru producerea de vapori atomici, care constituie în același timp și mediul de absorbție (atomizor cu sau fără flacără); monocromatorul; detectorul de radiații; amplificatorul; sistemul de înregistrare și de afișare a rezultatelor. Recent, B e n e s [3] descrie cele 48 de tipuri de spectrofotometre de absorbție atomică, existente numai în Olanda.

Spectrofotometria de absorbție atomică se pretează, în mare măsură, la automatizări, fiind concepută uneori chiar ca o metodă complet automatizată, începînd de la introducerea probelor și pînă la transmiterea digitală a rezultatelor. De exemplu, spectrofotometrele de absorbție atomică Shimadzu AA-600, 610 sau 610 s (Japonia) se bazează pe o instrumentație complet automatizată, cu care se poate analiza un număr de 30 de probe, în timp de 10 minute.

În spectrofotometria de absorbție atomică parametrii funcționali ai oricărui aparat, procedeu sau tehnică de lucru sînt caracterizați în final prin sensibilitatea și limita de detecție a elementului sau componentului de dozat. Absorbția atomică se aplică, în special, pentru determinarea elementelor cu caracter metalic, deoarece metaloidele absorb în ultravioletul îndepărtat, unde gazele de combustie și cele atmosferice interferă puternic. Din aceste motive unele metaloide se determină din absorbția atomică a unor linii metastabile.

În spectroscopia de absorbție atomică, cea mai mare parte a atomilor rămîn în stare fundamentală și sînt capabili să absoarbă radiația lungimii de undă corespunzătoare lui ΔE, definită ca o diferență de energie între starea excitată E_g și starea fundamentală E_0.

Pentru elucidarea principiului spectrofotometriei de absorbție atomică considerăm un flux de fotoni monocromatici de intensitate I_0 și de frecvență ν, ce traversează un mediu absorbant de grosime 1, de exemplu un gaz atomic într-o flacără, cînd o parte din radiații vor fi absorbite conform legii:

$$I_\nu = I_0 \, exp. \, (- K_\nu \, l)$$

în care, I_ν reprezintă intensitatea radiației emergente, iar K_ν, coeficientul de absorbție pentru o frecvență ν.

Absorbția totală se poate exprima, în mod simplificat, prin relația:

$$A = K.N$$

Această formulă oglindește rolul jucat de doi parametri esențiali: K, o mărime constantă pentru o lungime de undă și pentru un anumit tip de atomi din mediul absorbant; N, numărul de atomi pe cm^3, capabili de a absorbi radiația de frecvență $\nu + d\nu$. Ultima mărime este susceptibilă de variații, fapt ce impune găsirea unor condiții pentru ca ea să devină cît mai mare posibil, în vederea măririi sensibilității, iar pe de altă parte în găsirea unor condiții pentru menținerea ei cît mai constantă, pe tot timpul măsurătorilor, pentru a păstra precizia la nivelul cel mai ridicat. Deci, pentru mărirea sensibilității este necesară creșterea numărului de atomi pe cm^3 susceptibili de absorbție (și nu conținutul în element care poate fi sub formă de molecule, ioni sau atomi) pentru o concentrație C dată, în soluția de analizat.

Dacă intensitatea fluxului incident rămîne constantă, măsurînd intensitățile fluxului emergent I_1 și I_2 pentru două gaze atomice conținînd cantitățile cunoscute N_1 și N_2 de atomi ai elementului M și intensitatea I pentru un gaz conținînd o cantitate N necunoscută, se poate deduce prin interpolare această valoare N, adică indirect, să se elimine necunoscuta K.

Între N, numărul de atomi/cm^3 susceptibili de absorbție și C, concentrația în moli/l, W i n e f o r d n e r și V i c k e r s [4] au stabilit următoarea relație:

$$C = 3{,}3 \cdot 10^{-22} \cdot \frac{n_T}{n_{293}} \cdot \frac{TQ}{\Phi \cdot \varepsilon \cdot \beta} \cdot N$$

unde: Q este debitul amestecului gazos în cm^3/sec, raportat la 1 atm și 25°C; Φ este viteza de aspirare a lichidului, în cm^3/min; ε este randamentul sau eficacitatea dispersiei și vaporizării; n_{298} este numărul de molecule de gaz la 289°K; n_T este numărul de molecule în produșii de combustie, la T°K; T este temperatura flăcării; β este un termen corectiv, care se referă la pierderile de atomi prin ionizare, complexare, oxidare sau reducere. Din expresia anterioară se observă atît corelația tuturor termenilor menționați, precum și posibilitatea explicării și deducerii concentrației C, iar raportul n_T/n_{298} oferă indicații referitoare la tipul de flacără și zona de amestec prin care va trece fluxul de fotoni.

Există un număr relativ mare de interferențe care se pot produce în spectrofotometria de absorbție atomică și care au ca efect o micșorare a valorii termenului N, care, în final, micșorează semnalul de absorbție. Dintre acestea menționăm:

Interferențele chimice, care sînt destul de frecvent întîlnite în absorbția atomică și au loc cînd un element de analizat reacționează cu un anion în soluție sau cu un gaz în flacără, obținîndu-se compuși destul de stabili din punct de vedere termic. Totuși, multe din aceste interferențe chimice pot fi înlăturate fie prin adăugare de reactivi chimici (compuși de lantan, compuși de stronțiu) sau de agenți complexanți (EDTA), fie prin utilizarea unor flăcări mai puternice. Formarea de compuși refractari cu gazele din flacără, după unii cercetători, nu este considerată ca o interferență marcantă, întrucît ea este constantă pentru un set de determinări, dar aceasta face să scadă sensibilitatea în mod distinct, astfel că dozarea unor elemente devine practic imposibilă.

Interferența de ionizare. Multe elemente, în special metalele alcaline la temperaturi ridicate, devin parțial ionizate în flacără. Acest lucru produce o descreștere a numărului de atomi neutri și deci, o descreștere a sensibilității. În mod general precizăm că o ionizare suplimentară poate interveni la toate elementele cu potențiale de ionizare mai mici de 7,5 *eV*. Această serie include metalele alcaline, metalele alcalino-pămîntoase, Al, Cr, Ga, In, Pb, Mn, Mo, Nb, Sc, Ta, Th, Sn, Ti, V, Y, Zr și metalele din grupa pămînturilor rare.

Interferențele spectrale nu sînt obișnuite în absorbția atomică, dar ele pot interveni în anumite cazuri. Un element cu o linie de absorbție suficient de apropiată de unul din elementele de analizat, peste care se suprapune, poate cauza o interferență pozitivă. Interferențele spectrale sînt mult mai serioase dacă se utilizează o sursă continuă. Absorbția moleculară este de asemenea o interferență spectrală și se produce cînd banda de absorbție moleculară se suprapune peste linia de absorbție atomică.

Condiții și posibilități de aplicare

În vederea aplicării spectrofotometriei de absorbție atomică *pentru dozarea unor elemente din medii biologice* se impune luarea în considerație a următoarelor condiții și posibilități de aplicare:

Alegerea flăcării. Pentru alegerea flăcării se recomandă studierea a trei parametri: absorbția proprie, temperatura și caracterul oxidant sau reducător al flăcării. Absorbția proprie a flăcării duce la diferențe remarcabile de sensibilitate și de limite de detecție. O creștere a temperaturii flăcării nu se traduce în mod sistematic printr-o mărire de sensibilitate, însă orice creștere de temperatură duce la o creștere a ciocnirilor interatomice, care duc fie la o excitare, fie la o ionizare. Din aceste motive trebuie să se stabilească un domeniu de temperatură destul de înalt pentru favorizarea disocierii, însă și destul de coborît pentru evitarea ionizării. Caracterul oxidant sau reducător al flăcării, de asemenea influențează asupra sensibilității unor dozări analitice. În general, un atomizor cu flacără se consideră numai acel arzător laminar capabil de a prezenta atît avantajul favorizării unei absorbții considerabile (creșterea sensibilității), cît și a unei stabilități mari (îmbunătățirea reproductibilității). Alegerea compoziției, a naturii amestecului combustibil-carburant, a temperaturii flăcării, joacă un rol esențial în obținerea unor rezultate satisfăcătoare. Flacăra cea mai utilizată este cea de aer-acetilenă, deoarece flăcările mai reci favorizează apariția numeroaselor interferențe chimice. Flacăra de aer-acetilenă poate fi folosită și la un arzător cu preamestecare. Flăcările puternice (exemplu, flacăra de protoxid de azot-acetilenă) sînt folosite pentru elementele care tind să formeze compuși refractari ce în final micșorează producția de vapori atomici. În 1968, Willis [5] elaborează un studiu monografic axat numai pe utilitatea flăcărilor cu temperaturi ridicate. Cei mai mulți cercetători consideră că flăcările cu temperaturi înalte își vor găsi importante aplicații mai ales pentru analiza elementelor în urme. În acest scop s-au realizat arzătoare reglabile pe orizontală sau verticală, prevăzute cu scale gradate pentru stabilirea poziției lor, precum și arzătoare care se rotesc continuu sub un unghi de 90°. S-a mai observat că cu cît debitul amestecului gazos și viteza de combustie a gazelor vor fi mai mari, cu atît și timpul de ședere în aceea parte a flăcării supusă trecerii fluxului de fotoni, provenit de la o sursă primară de radiații va fi mai scurt.

Cerințele sursei primare de radiații. Cerința esențială a sursei primare de radiații în absorbția atomică constă în aceea că ea va trebui să emită radiația caracteristică elementului de determinat. Această radiație trebuie să fie monocromatică iar lățirea liniilor datorită diverșilor parametri să fie minimă. Lățimea liniei de absorbție naturală este de ordinul 10^{-4} Å, însă din cauza efectului Doppler, efectului Lorentz, efectului Stark etc., lățirea reală sau totală a liniilor pentru cele mai multe elemente, la temperaturi cuprinse între 2.000—3.000°K este tipic de 0,02—0,1 Å. De asemenea, reținem că intensitatea lămpii trebuie să fie constantă în timp. Dacă intensitatea inițială a sursei ar varia, determinarea prin acest procedeu nu ar fi posibilă. S-a observat că aceste cerințe pe care trebuie să le îndeplinească sursa primară, sînt satisfăcute pe deplin de acel tip special de lămpi cu catod perforat sau lămpi cu catod scobit. Catodul este constituit din metalul de analizat, iar anodul din wolfram. Se cunosc lămpi la care catodul este construit dintr-un aliaj, permițînd astfel determinarea mai multor elemente utilizînd aceeași lampă. Dezavantajul principal al lămpilor cu catod-aliaj constă, în tendința de volatilizare preferențială a unuia dintre elementele aliajului, adică la descreșteri gradate de intensități pentru anumite elemente. S-a eliminat și această deficiență prin utilizarea unor serii de inele metalice pure, montate pe catod.

Vîscozitatea mediilor. Sensibilitatea unei dozări depinde de vîscozitatea soluției și de tensiunea superficială, factori care intervin asupra diametrelor picăturilor introduse în flacără, adică asupra eficacității atomizării. În cazul mediilor biologice această vîscozitate poate fi foarte mare datorită prezenței unor săruri minerale, proteine, lipide. Utilizarea unor astfel de soluții produce o scădere a sensibilității și o înfundare rapidă a fantelor arzătorului, iar în cazul unor vîscozități mici, o stingere a flăcării datorită afluxului de soluție. Pentru înlăturarea acestor inconveniente se utilizează mai multe procedee dintre care menționăm: simpla diluare a soluției, pentru dozarea elementelor sensibile sau a celor prezente în cantități suficient de ridicate; aplicarea unor procedee de extracție cu solvenți; utilizarea unor pulverizatoare speciale etc.

Efectele extracției cu solvenți. Dintre efectele extracției cu solvenți menționăm doar mărirea sensibilității și posibilitatea înlăturării diverselor interferențe. Creșterea sensibilității se explică atît prin concentrarea componenților de dozat într-un volum mic de fază organică, cît și prin valorile mai scăzute ale vîscozității și tensiunii superficiale, în raport cu soluțiile apoase. Toate acestea conduc la o viteză de curgere mai mare, la formarea de picături mai mici și la o vaporizare mai eficientă. Extracția cu solvenți este mijlocul cel mai eficace și pentru înlăturarea interferențelor chimice, destul de frecvente în spectroscopia de absorbție atomică. Totuși, cînd se pulverizează solvenți organici trebuie luate unele precauții referitoare la arderea fazei organice, la eventualele interferențe datorită solventului și la unele efecte de scădere a temperaturii flăcării. Dintre solvenții organici cei mai folosiți pentru extracția diverșilor componenți din medii biologice, menționăm: metilizobutilcetona, 1-pirolidinditiocarbamatul de amoniu, alți dietilditiocarbamați etc.

Eficacitatea pulverizatorului. Procedeul cel mai simplu și folosit în mod curent pentru obținerea de vapori atomici constă în pulverizarea unei soluții a elementului de dozat direct în flacără. La rîndul ei soluția supusă pulverizării poate fi apoasă, de solvenți organici sau mixtă (apă-solvenți organici). Eficacitatea pulverizatorului se definește ca un raport dintre cantitatea de soluție pulverizată în picături mai mici de ordinul 1,1 μ și cantitatea totală de soluție vaporizată. În procesul atomizării elementul intern are o șansă de 100% de a fi total transformat în stare de atomi, dacă diametrul picăturilor este mai mic de 1,1 μ și o șansă mai mică de cîteva procente dacă diametrul picăturilor este mai mare de 10 μ. Utilizarea unui sistem de pulverizare prin ultrasunete permite atingerea unor dimensiuni foarte fine pentru picăturile mediului de analizat. O analiză obișnuită prin spectrofotometria atomică consumă 2 pînă la 4 cm^3/min. Dacă sînt necesare 10—20 s pentru efectuarea unei măsurători de echilibru și dacă trebuie să se efectueze cel puțin 3 măsurători pentru obținerea unui rezultat sigur, se recomandă să se dispună de circa 5 ml de soluție. De cîțiva ani au fost propuse metode care utilizează volume mai mici: de la cîteva zecimi de ml pînă la cîțiva μl, iar în metoda Bateau, care continuă utilizarea flăcării, se crește

Tabelul 1

Elementele dozate	Mediile analizate	Bibliografie
Li	Țesuturi biologice, creier	[16]
Mg	Ser sanguin	[17, 18]
Ca	Medii biologice, ser, urină	[19–23]
Sr	Medii biologice	[24]
Ba	Medii biologice	[25]
Cu	Creier	[26]
Au	Ser	[27]
Zn	Medii biologice, sînge	[28, 29]
Hg	Medii biologice	[30]
Pb	Medii biologice, sînge, urină	[31–39]
Al	Materiale biologice, ser	[40]
Cr	Urină, medii biologice, piele	[41–43]
Mn	Urină	[44]
Fe	Sînge, hematii	[45, 46]
P	Medii biologice	[47]
Na, K	Ser	[48]
Li, Ca	Ser	[49]
Mg, Ca	Medii biologice, ser, urină, țesuturi	[50–52]
Mg, Cu	Sînge, ser	[53]
Mg, Au	Medii biologice	[54]
Mg, Zn	Sînge, ser	[55]
Mg, Hg	Ser sanguin, urină	[56]
Ca, Pb	Sînge, ser	[57, 58]
Sr, Ba	Materiale biologice	[59]
Sr, Mn	Ser sanguin	[60]
Cu, Zn	Ser, urină	[61, 62]
Cu, Fe	Medii biologice, ser	[63, 64]
Ag, Fe	Fluide biologice, ser	[65]
Au, Zn	Sînge, ser, urină	[66]
Hg, As	Probe biologice	[67]
Hg, Pb	Sînge, urină	[68]
Cd, Pb	Sînge, urină	[69, 70]
Sn, Pb	Materiale biologice	[71]
Li, Rb, Pb	Sînge, plasmă, eritrocite, urină	[72]
Sr, Cu, Hg	Medii biologice, plasmă, produși biologici	[73]
Hg, Pb, Co	Sînge, urină, țesuturi	[74]
Hg, As, Bi	Probe biologice, țesuturi, sînge, fluide biologice	[75]
Zn, Pb, Tl	Sînge, urină, țesuturi	[76]
Li, Na, K, Ca	Medii biologice	[77]
Li, Zn, Pb, Fe	Ser, urină	[78]
Na, K, Mg, Ca	Urină	[79]
Mg, Ca, Cd, Mn	Ser, urină, diferite organe	[80]
Mg, Sr, Cu, Cd	Medii biologice, plasmă, urină, fluide biologice	[81]
Cu, Zn, Hg, Fe	Ser, urină	[82, 83]
Zn, Cd, Pb, Tl	Medii biologice	[84]
Zn, Cd, Pb, Hg	Materiale biologice, sînge, urină	[85]
Cu, Zn, Cd, Pb, Mn	Țesuturi	[86]
Zn, Mn, Co, Se, Te	Medii biologice, țesuturi	[87]
Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn	Medii biologice, ser, urină	[88, 89]
Mg, Ca, Cu, Zn, Pb, Fe	Medii biologice	[90]
Cu, Zn, Pb, Cr, Mn, Fe	Sînge, plasmă, urină	[91]
Cu, Zn, Pb, Fe, Co, Ni	Ser	[92]
Au, Hg, Cd, Pb, As, Cr	Sînge, urină, fluide biol.	[93]
Li, Mg, Ca, Cu, Zn, Pb, Fe	Ser, urină	[94]
Li, Cu, Au, Hg, Al, Cr, Fe	Medii biologice, ser	[95]
Li, Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn, Fe	Ser sanguin	[96]
Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn, Hg, Pb, As, Mn	Medii biologice	[97]
Ca, Cu, Zn, Hg, Cd, Pb, Tl, Cr, Fe, Mn	Medii biologice, țesuturi, sînge, plasmă, urină, creier, fluide biologice	[98]
Cu, Ag, Zn, Cd, Pb, V, Mn, Fe, Co, Ni	Țesuturi biologice	[99]
Li, Sr, Cu, Zn, Cd, Pb, Bi, Mn, Fe, Co, Ni	Sînge	[100]
Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Mn, Co	Medii biologice, țesuturi, ser	[101]
Sr, Cu, Au, Cd, Hg, Pb, Al, Cr, V, Mn, Fe	Medii biologice, sînge, urină, ser	[102]
Li, Mg, Ca, Cu, Au, Zn, Cd, Hg, Pb, Tl, Fe, Ni	Medii biologice, sînge, ser, urină, țesuturi, fluid cerebrospinal	[103]
Mg, Ca, Sr, Cu, Zn, Hg, Pb, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni	Medii biologice	[104]
Na, K, Mg, Ca, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, Cr, Mo, Mn, Fe	Fanere, dinți	[105–114]

concentrația spațială prin efectuarea tuturor operațiilor de eliminare a solventului, în maniera introducerii unui solid în flacără.

Atomizarea fără flacără. În cazul cînd se supun absorbției atomice volume foarte mici de probe, tehnicile cu flacără prezintă unele dezavantaje, fapt care a impus aplicarea cu bune rezultate a sistemelor de atomizare fără flacără. Deși aceste tehnici măresc cu mult sensibilitatea metodei de absorbție atomică, totuși, menționăm că în prezent reproductibilitatea unor măsurători rămîne inferioară tehnicilor de absorbție în flacără. O parte din erorile ce intervin se datoresc dificultăților de măsurare a unor volume extrem de mici de probe, iar alte erori se datoresc fumului produs la arderea mediilor biologice și care împrăștie radiația sursei. Dacă și aceste neajunsuri vor fi înlăturate, considerăm că tehnicile de absorbție atomică fără flacără se vor bucura în viitor de o mare atenție. Pentru producerea vaporilor atomici au fost utilizate diverse celule sau cuptoare fără flacără, dintre care menționăm: sistemul tip Massmann [6] în care vaporizarea probei se efectuează într-un tub de grafit încălzit între 2.000—2.500°C prin efect Joule. (În interiorul tubului de grafit se introduc cu o microseringă 10—150 μl soluție, iar vaporizarea probei se produce în cîteva zecimi de secundă, prin încălzire în atmosferă de gaz inert); sistemul tip L'Vov [7] se bazează pe un principiu identic cu cel precedent, însă volatilizarea este produsă de un arc electric. (Sensibilitățile sînt de același ordin ca mai sus, dar temperaturile de volatilizare sînt mult mai ridicate și deci, analiza elementelor care formează oxizi refractari este mult mai ușoară); sistemul mini-Massmann; alte sisteme bazate pe bombardarea cu electroni a unor suprafețe metalice; sisteme bazate pe folosirea unor filamente metalice sau de cărbune; sisteme bazate pe excitări prin înaltă frecvență; sisteme bazate pe utilizarea unor surse cu laseri etc.

Aplicațiile atomizoarelor fără flacără — în spectroscopia de absorbție atomică — precum și avantajele acestora sînt pe larg discutate în articolele monografice [8, 9].

Etalonarea. Numai folosind soluții etalon sau soluții standard se poate stabili o corelație sigură între scala aparatului de măsură și concentrația componentului de analizat, însă etalonarea unui mediu organic ridică o dublă problemă, și anume: adăugarea elementului mineral corespunzător, dificultate care se rezolvă prin folosirea unui „săpun" metalic solubil în soluția de analizat; complexitatea mediilor biologice explică dificultățile reconstituirii unui sistem etalon identic celui de analizat, însă pentru dozări precise și pentru evitarea celor de mai sus, cei mai mulți cercetători recomandă utilizarea procedeelor de extracție cu solvenți.

Detalii asupra tehnicilor de lucru, în spectrofotometria de absorbție atomică a mediilor biologice, se pot deduce din articolul monografic [10].

Aplicații analitice

Aplicarea spectrofotometriei de absorbție atomică, în vederea dozării componenților diverselor medii biologice, se axează pe determinări directe de elemente din mediile respective, (în acest sens un domeniu extrem de vast este oferit de analiza serului sanguin și a țesuturilor biologice din care au fost dozate în mod direct numeroase elemente) și pe determinări indirecte a compușilor organici, respectiv a unor funcții organice prin intermediul unor compuși organo-metalici. În acest scop se formează stoechiometric un complex sau un chelat între funcția organică de dozat și ionul metalic. Din cantitatea de metal determinată se poate deduce concentrația funcției organice respective, adică a compusului organic corespunzător. Această metodă indirectă se poate aplica tuturor funcțiilor organice susceptibile de a forma un complex organo-metalic, separabil de excesul de metal. Una din limitările frecvent întîlnite la această metodă derivă din cineticile lente de formare ale unor compuși organo-metalici.

Din indicațiile monografice [11—15] reiese faptul, că la *sfîrșitul anului 1969*, pentru un număr de 34 elemente (Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, In, Tl, Si, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cl) erau deja propuse unul, sau chiar mai multe procedee de dozare din medii biologice, prin spectrofotometria de absorbție atomică.

În prezentul articol monografic se fac referiri numai la *perioada 1970—1974* și se menționează tabelat recentele aplicații analitice ale spectroscopiei de absorbție atomică, în vederea analizei diverselor medii biologice (tabelul 1).

Din datele din tabelul 1 reținem că spectrofotometria de absorbție atomică (cu sau fără flacără), este mult folosită în ultimii ani, pentru dozarea unui număr mare de elemente (Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Tl, Sn, Pb, P, As, Bi, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Se, Te) din unele medii biologice. De asemenea precizăm că pentru cîteva elemente (V, Sn, etc.) se descriu primele procedee prin absorbție atomică, din medii organice.

Spectrofotometria de absorbție atomică se dovedește a fi o metodă de analiză extrem de eficace și deosebit de avantajoasă mai ales pentru dozarea microelementelor din mediile biologice. În prezent, numai aproximativ o jumătate din elementele în urme, care apar în corpurile vii, au fost analizate prin această metodă, dar considerăm că nu este decît o chestiune de timp pînă cînd vor fi descrise procedee de analiză și pentru celelalte elemente.

Multilateralitatea aplicării spectrofotometriei de absorbție atomică (cu sau fără flacără) este demonstrată de faptul că cu această metodă, pînă în prezent, s-au dozat din medii biologice circa 40 de elemente, în concentrații variind de la macrocantități la urme. Referindu-ne, în special, la dozările micro- și ultramicroanalitice, considerăm ca deosebit de utile și indicațiile bibliografice [115—119].

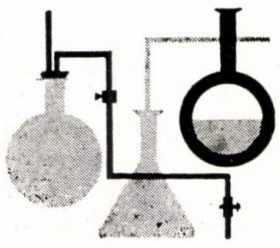
Popularitatea acestei metode derivă din faptul că procedeele și tehnicile spectrofotometriei de absorbție atomică se caracterizează prin simplitate, precizie, rapiditate, reproductibilitate și o bună sensibilitate. Toate acestea au creat condițiile ca spectrofotometria de absorbție atomică să se impună, în ultimii ani ca o metodă curentă de analiză și în următoarele domenii: biochimie, biochimie clinică, histochimie, toxicologie, agrochimie, industria alimentară, poluarea mediilor etc.

Numeroasele indicații bibliografice apărute din 1970 pînă în prezent ne obligă să prevedem pentru spectrofotometria de absorbție atomică alte noi și importante aplicații. În acest sens, considerăm că tendințele de viitor se vor referi atît la fundamentarea procedeelor de dozare deja elaborate, cît și la întreprinderea de studii axate pe *extinderea numărului de elemente posibile de dozat din mediile biologice.*

Bibliografie

1. Walsh, A., Spectrochim. Acta **7**, 1955, p. 108.
2. Alkemade, C. T. J. și Milatz, J. M. W., J. Opt. Soc. Am., **45**, 1955, p. 583.
3. Benes, E. J., Chem. Weekbl. **69**, (38), 1973, p. L 51.
4. Winefordner, J. D. și Vickers, T. J., Anal. Chem. **36**, 1964, p. 1939.
5. Willis, J. B., Appl. Opt. **7**, 1968, p. 1295.
6. Massmann, H., Spectrochim. Acta **23**, B., 1968, p. 215.
7. L'Vov, B. V., Spectrochim. Acta **17**, 1961, p. 761; **24 B**, 1969, p. 53.
8. Kirkbright, G. F., Analyst (London), **96**, (1146), 1971, p. 609.
9. Mai, Y. Z., Hua Hsueh Tung Pao **1**, 1974, p. 47.
10. Willis, J. B., Endeavour, **32**(17), 1973, p. 106.
11. Christian, G. D., Fortschr. Chem. Forsch., **26**, 1972, p. 78; Anal. Chem. **41**, 1969, p. 24 A.
12. Christian, G. D., Feldman, F. J., „Atomic Absorption Spectroscopy: Applications in Agriculture, Biology, and Medicine". New York: Wiley-Interscience, 1970, 490 p.
13. Bek, F. și Sychra, V., Chem. Listy, **65**, 1971, p. 1233.
14. Hankiewicz, J., Postepy Hig. Med. Dosw. **23**, 1969, p. 465.
15. Berman, E., Progr. Chem. Toxicol. **4**, 1969, p. 155.
16. Wittrig, J. J., Anthony, E. J. și Lucarno, H. E., Dis. Nerv. Syst. **31**, 1970, p. 408.
17. Chuang, F. S., Patel, B. M., Reeves, R. D., Glenn, M. T. și Winefordner, J. D., Can. J. Spectrosc. **18**, 1973, p. 6.
18. Liappis, N., Brodehl, J., Dochev, D., Jaekel, A., Klin. Wochenschr. **50**(13), 1972, p. 651.
19. Price, W. J., Husbands, A. P. și Witchell, C., Method. Phys. Anal. **6**(4), 1970, p. 369.
20. Nichols, C. J., Can. J. Med. Technol. **33**, 1971, p. 41, p. 81.
21. Cali, J. P. ș.a., Clin. Chem. **19**, 1973, p. 1208; Nat. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Publ. 1972, No. 260—36, 121 p.
22. Liappis, N., Brodehl, J., Dochev, D. și Jaekel, A., Aerztl. Lab. **18**(3), 1972, p. 80.
23. Nakamura, R., Anal. Biochem. **53**, 1973, p. 531.
24. Hedde, R. D., și Ward, G. M., J. Dairy Sci. **56**, 1973, p. 1567.
25. Kawamura, H., Tanaka, G., și Ohyagi, Y., Spectrochim. Acta, 28 B, 1973, p. 309.
26. Shiraishi, N. ș.a., Nichidai Igaku Zasshi **34**, 1971, p. 774.
27. Dietz, A. A. și Rubinstein, H. M., Ann. Rheum. Dis. **32**, 1973, p. 124.
28. Teshabaev, S. K. Mavaeva, E. N., Tr. Samarkand. Gos. Univ. No. 193, 1972, p. 142.
29. Arachi, H., Nara Igaku Zasshi, **23**(3), 1972, p. 172.
30. Hoellerer, G. și Hoffmann, J., Z. Lebensm. Unters. Forsch. 150, 1973, p. 277.
31. Bourbon, P., Broussy, G., Chavant, L. și Puig, Ph., J. Eur. Toxicol. **3**, 1970, p. 289.

32. Cholak, J., Yeager, D. W. şi Henderson, E. W., Environ Sci. Technol., **5**, 1971, p. 1020.
33. Marumo, Y., Oikawa, T. şi Niwaguchi, T., Bunseki Kagaku **22**, 1973, p. 1024.
34. Rosen, J. F. Trinidad, E. E., J. Lab. Clin. Med. **80**, 1972, p. 567.
35. Andreoletti, F., Griffini, A., Colombo, G. şi Zurlo, N., Proc. Int. Symp., Environ, Health Aspects Lead 1972, p. 1071.
36. Anderson, W. N. ş.a., Clin. Chim. Acta **50**, 1974, p. 129; U.S. Nat. Tech. Inform. Serv. AD Rep. 1972, No. 757864.
37. Lorimier, D. F. şi Fernandez-Garcia, J. C., Helv. Chim. Acta **53**, 1970, p. 1990.
38. Lubran, M., Lab. Diagn. Dis. Caused. Toxic. Agents Ed. Proc. Appl. Semin. 1970, p. 360.
39. Yamauchi, R., Tokyo Jikeikai Ika Daigaku Zasshi, **86**, 1971, p. 694.
40. Fuchs, C. ş.a. Verh. Deut. Ges. Inn. Med. **79**, 1973, p. 683; Clin. Chim. Acta **52**, 1974, p. 71.
41. Castelarri, G. şi Fiorentini, P., G. Clin. Med. (Bologna), **54**(3), 1973, p. 116.
42. Cary, E. E. şi Allaway, W. H., J. Agr. Food Chem. **16**, 1971, p. 1159.
43. Della Monica, E. S. şi McDowell, P. E., J. Amer. Leather Chem. Ass. **66**, 1971, p. 21.
44. Tichy, M., Havrdova, J. şi Cikrt, M., Prac. Lek., **23**(9), 1971, p. 336.
45. Mitsui, T. ş.a., Kagaku Keisatsu Kenkyusho Hokoku **24**(2), 1971, p. 46; Bunseki Kagaku **21**(1), 1972, p. 37.
46. Tarlin, H. J. şi Batchelder, M., J. Pharm. Sci. **59**, 1970, p. 1328.
47. Linden, G., Turk, S. şi Tarodo de la Fuente, B., Chim Anal. (Paris) **53**(4), 1971, p. 244.
48. Kaldor, J. şi Smith, B., Aust. J. Med. Technol. **4**(2), 1973, p. 51.
49. Pybus, J. N. şi Bowers, G. N. Jr., Stand. Methods Clin. Chem. **6**, 1970, p. 189; Clin. Chem. **16**, 1970, p. 139, 998.
50. Nassi, L., Poggini, G., Vecchi, C. şi Galvan, P., Rev. Clin. Pediat. **84**, nr. 2, 1971, p. 60.
51. Hansen, A. C., At. Absorption Newslett., **12**, nr. 5, 1973, p. 125; Scand. J. Clin. Lab. Invest. **32**, 1973, p. 371.
52. * * * Report 1973, IAEA-157, 1—69 (From Nucl. Sci. Abstr. **29**, nr. 7 1974, p. 15211, 15212, 15217.
53. * * * Clin. Biochem. 3 nr. 3, 1970, p. 189; 5 nr. 3, 1972, p. 159.
54. * * * Anal. Lett. **4**, 1971, p. 555; **5**, 1972, p. 83.
55. Tchai, B. S., Suk, Y. G. şi Park, T. S., Hanguk Yongyanghak Hoeji **4**, nr. 3, 1971, p. 1; Soul Uidae Chapchi **12**, nr. 3, 1971, p. 152.
56. * * * Med. Welt., 1970, p. 1298; 1973, p. 832.
57. Ramirez-Munoz, J. şi Roth, M. E., Flame Notes, **5**, 1970, p. 1, 32.
58. Sekiguchi, E. ş.a., Rinsho Byori **20**, 1972, p. 295; Eisei Kensa **21**, 1972, p. 455.
59. Miro, M. şi Sutton, D. C., Appl. Spectrosc. **24**, 1970, p. 220.
60. Bek, F., Janouskova, J. şi Moldan, B., Chem. Listy **66**, 1972, p. 867; At. Absorption Newslett. **13**, nr. 2, 1974, p. 47.
61. Kurz, D., Roach, J. şi Eyring, E. J., Biochem. Med. **6**, 1972, p. 274; Anal. Biochem. **53**, 1973, p. 586; Biol. Neonate, **23**, 1973, p. 180.
62. * * * Med. Lab. Technol. **30**, 1973, p. 137, 249.
63. Toralballa, G. C., Spielholtz, G. I. şi Steinberg, R. J. Mikrochim. Acta **5**, 1974, p. 879.
64. Mohammadiha, H., Mohtat, Gh. şi Nahani, J., Acta Biochim. Iran **9**, 1972, p. 79.
65. * * * Ann. Biol. Clin. (Paris) **28**, 1970, p. 273; **29**, 1971, p. 251.
66. * * * Amer. J. Clin. Pathol. **57**, 1972, p. 506; **59**, 1973, p. 423.
67. * * * Eisei Kagaku **16**, 1970, p. 258; **19**, 1973, p. 314.
68. Hwang, J. Y., Ullucci, P. A. ş.a., Can. Spectrosc. **16**, nr. 4, 1971, p. 100; Anal. Chem. **43**, 1971, p. 1319; **45**, 1973, p. 795.
69. Holroyd, P. M. şi Snodin, D. J., J. Ass. Pub. Anal. **10**, nr. 4, 1972, p. 110.
70. Cernik, A. A., Brit. J. Ind. Med. **28**, 1971, p. 392; At. Absorption Newslett. **12**, nr. 6, 1973, p. 163.
71. * * * J. Dent. Res. **49**, nr. 6, (Pt 2), 1970, p. 1437; **52**, nr. 5 (Pt 2), 1973, p. 1152.
72. * * * Biochem. Med. **3**, 1970, p. 437, 458; **5**, 1971, p. 97.
73. * * * Int. Congr. At. Absorption At. Fluorescence Spectrom., Pap., 3 rd 1971 (Publ. 1973), 2, 599—693. (Wiley: New York, N.Y.).
74. * * * Analyst (London) 95(1128), 1970, p. 264; 96(1142), 1971, p. 349; **98**(1165), 1973, p. 243.
75. * * * J. Ass. Offic. Anal. Chem. **53**, 1970, p. 1172; **54**, 1971, p. 206; **55**, 1972, p. 96, 639, 966; **56**, 1973, p. 373; **57**, 1974, p. 18.
76. Hauck, G., Z. Anal. Chem., **267**, 1973, p. 337.
77. Furuya, H., Yakawa, H. şi Nagashima, Y., Kanagawa-Ken Kogyo Shikensho Kenkyu Hokoku **31**, 1971, p. 27.
78. Arroyo, M. ş.a., Rev. Clin. Espan., **123**, 1971, p. 433; **124**, 1972, p. 137; **125**, 1972, p. 43; **127**, 1972, p. 703; **128**, 1973, p. 119; Med. Segur. Trab. **19**, nr. 75, 1971, p. 15.
79. Grunbaum, B. J. W. şi Pace, N., Microchem. J., **15**, 1970, p. 666.
80. * * * Igaku To Seibutsugaku **81**, 1970, p. 27, 131; **82**, 1971, p. 181.
81. * * * Clin. Chim. Acta **31**, 1971, p. 5; **38**, 1972, p. 435; **45**, 1973, p. 261; **46**, 1973, p. 217.
82. Meder, B. şi Moehler, H., GIT Fachz. Lab. **16**, 1972, p. 317.
83. Patriarca, G. şi Quaglia, G., Med. Lav. **64**, nr. 7/8, 1973, p. 276.
84. Machata, G. şi Binder, R., Z. Rechtsmed. **73**, 1973, p. 29.
85. * * * Amer. Ind. Hyg. Ass., J., **31**, 1970, p. 701; **34**, 1973, p. 450; **35**, 1974, p. 88.
86. Gorossi, S. B. şi Parkinson, E. S., Interface **3**, 1974, p. 10.
87. * * * Talanta **19**, 1972, p. 1467; **21**, 1974, p. 257.
88. * * * Clin. Chim. Acta **35**, 1971, p. 401; **44**, 1972, p. 243; **45**, 1973, p. 105.
89. Bek, F. şi Sychra, V., Chem. Listy, **66**, 1972, p. 78, 83.
90. Takahashi, K., Taisha **9**, 1972, p. 153.
91. * * * Z. Klin. Chem. Klin. Biochem. **8**, 1970, p. 449; **10**, 1972, p. 467; **11**, 1973, p. 197; **12**, 1974, p. 287.
92. Tsalev, D. L., Mzhelskaya, T. I. şi Larskii, E. G., Lab. Delo **7**, 1973, p. 390.
93. Kahn, H. L., At. Absorption Newslett. **9**, nr. 2, 1970, p. 33; Ann. N.Y. Acad. Sci. **199**, 1972, p. 145.
94. * * * Ann. Clin. Biochem. 7 (Pt. 1), 1970, p. 13; 7 (Pt. 3), 1970, p. 60.
95. * * * Anal. Chem. **43**, 1971, p. 1127; **44**, 1972, p. 1469, 1808; **45**, 1973, p. 203; **46**, 1974, p. 1445, 1817.
96. Schmidt, W., Beckman Rep. **2**, 1970, p. 21.
97. Eichelberger, P., Kuehnert, M. şi Pfueller, U., Arch. Exp. Veterinaermed. **27**, 1973, p. 675.
98. * * * At. Absorption Newslett. **9**, nr. 5, 1970, p. 97; 9 nr. 6, 1970, p. 113 126; **10**, nr. 1, 1971, p. 1; **10**, nr. 5, 1971, p. 101; **11** nr. 2, 1972, p. 33. 51, 11 nr. 6, 1971, p. 127; **12**, nr. 1, 1973, p. 3; **12**, nr. 5, 1973, p. 112, 131; **12**, nr. 6, 1973, p. 147; **13**, nr. 1, 1974, p. 4; **13**, nr. 4, 1974 ,p. 107.
99. Segar, D. A. şi Gilio, J. L., Int. J. Environ. Anal. Chem. **2**, 1973, p. 291.
100. Delves, H. T., Analyst (London), **95**,(1130), 1970, p. 431; **96** (1141), 1971, p. 260.
101. * * * Anal. Biochem. **34**, 1970, p. 382; **42**, 1971, p. 21; **44**, 1971, p. 339; **53**, 1973, p. 365; **57**, 1974, p. 605; **59**, 1974, p. 283.
102. * * * Anal. Chim. Acta, **57**, 1971, p. 263, 441; **58**, 1972, p. 47; **63**; 1973, p. 205, 247, 473; **64**, 1973, p. 93; **66**, 1973, p. 13; **67**, 1973, p. 69, **69**, 1974, p. 259.
103. * * * Clin. Chem. **16**, 1970, p. 477, 597, 840; **17**, 1971, p. 152, 369 992, 1047; **178**, 1972, p. 1312, 1326, 1379; **19**, 1973, p. 322, 326, 954 1081, 1303; **20**, 1974, p. 300, 360.
104. Girard, M. L., Nouv. Press. Med. **2**, 1973, p. 311.
105. * * * Sud. Med. Ekspertiza **14**, nr. 3, 1971, p. 22; **17**, nr. 1, 1974, p. 22.
106. * * * Arch. Environ. Health **27**, 1973, p. 27, 40.
107. * * * Shikoku Igaku Zasshi **27**, 1971, p. 497, 568.
108. * * * Clin. Chem. **18**, 1972, p. 923; **20**, 1974, p. 222.
109. Harrison, W. W. şi Tyree, A. B., Clin. Chim. Acta **31**, 1971, 63.
110. Smolyaninov, V. M. şi Ashurbekov, T. R., Sovrem. Lab. Metody Sud.-Med. Ekspert. Nr. 2, 1972, p. 115.
111. Renshaw, G. D., Pounds, C. A., şi Pearson, E. F., Nature (London) **238**(5360), 1972, p. 162.
112. Helsby, C. A., Talanta, **20**, 1973, p. 779.
113. Kaneko, Y. K., Eisei Gokkai Zasshi, **21**, 1971, p. 227.
114. Yamamoto, T. H. şi Oshio, H., Koku Eisei Gakkai Zasshi **23**, 1973, p. 192.
115. * * * Int. Congr. At. Absorption At. Fluorescence Spectrom., Pap., 3 rd 1971 (Pub. 1973), **2**, 589—664 (Wiley: New York, N.Y.).
116. Dokiya, Y. şi Fuwa, K., Kargaku No Ryoiki, Zokan No. 100, 1973, p. 127.
117. Buttgereit, G., Aerztl. Lab., **20**, 1974, p. 109, 158.
118. Welz, B., Grobinski, Z., Relaz. Corso Teor.-Prat. Specttrosc. A sorbimento At. 1973 (Pub. 1974), p. 109.
119. Baiulescu, G. E. şi Născuţiu, T., Metode fizice de analiză a urmelor Ed. tehnică, Bucureşti, 1974, p. 36.



GRIGORE POPA
GEAFAR BIRSEN
CONSTANTIN LUCA

Senzor electrochimic pentru dozarea ionului dodecilsulfat

D.C. 543.257.1 : 661.185

An electrochemical sensor consisting of an electrode with liquid membrane of dodecilsulphate of alkyldimethylbenzilammonium in nitrobenzene on charcoal support has been achieved. The equilibrium potential of this electrode is dependent on the concentration of the dodecilsulphate in aqueous solution, a fact which allowed to work out a direct potentiometric method for the determination of this anion. The method can be used for controlling the quality of waters. The limits within which the electrode answer to the concentration of the sulphate dodecil ions follows Nernst's relation are comprised between $5 \cdot 10^{-3}$ and $5 \cdot 10^{-6}$ mol . l^{-1} dodecilsulphate.

Dezvoltarea rapidă în mai multe țări, a industriei producătoare de detergenți, precum și fabricarea unor detergenți cu capacitate mică de biodegradabilitate în apă [1], impun un control analitic al calității apelor și măsuri adecvate de combatere a efectelor nocive ale acestora.

De aceea, în controlul apelor uzate și de suprafață, un rol important revine mai ales metodelor directe, rapide, de determinare a agenților anioni activi.

Studii recente, efectuate de G a v a c h și colaboratori [2—4] cu privire la potențialul de echilibru al unor membrane lichide, specifice anionilor cu catenă hidrocarbonată lungă, au sugerat utilizarea acestora în realizarea de electrozi indicatori ai detergenților anionici. Rezultatele obținute cu astfel de electrozi, sînt comparabile și chiar mai bune, decît cele obținute prin metodele directe [5—7] și spectrofotometrice [8—12] folosite pînă acum în practica curentă.

Într-o lucrare anterioară [13] a fost prezentată realizarea unui electrod cu membrană lichidă de dodecil sulfat de cetilbenzildimetilamoniu în nitrobenzen. În aceiași lucrare au fost prezentate, principiul de funcționare al unui astfel de electrod, modul de construcție și comportarea sa în dozarea potențiometrică a ionului dodecilsulfat.

În lucrarea de față sînt prezentate datele experimentale cu privire la un nou electrod cu membrană lichidă, indicator al ionului dodecilsulfat, realizat cu o membrană de dodecilsulfat de alchildimetilbenzilamoniu în nitrobenzen. Acest nou electrod, sensibil la ionii dodecilsulfat este construit pe același principiu al electrozilor cu membrană lichidă, suprimîndu-se însă una din faze și anume, soluția apoasă internă, care este înlocuită cu un contact metalic direct pe suportul de cărbune vegetal.

Construcția electrodului

Membrana electrodului a fost preparată dintr-o soluție de dodecilsulfat de alchilbenzildimetilamoniu în nitrobenzen. Acest compus, este greu solubil în apă, dar foarte solubil în nitrobenzen, fapt ce asigură o distribuție mai mare a ionului dodecilsulfat în membrana lichidă.

Dacă membrana lichidă conține o concentrație mare de ioni dodecilsulfat, astfel încît activitatea lor să rămînă practic constantă atunci cînd membrana vine în contact cu soluții apoase care conțin, de asemenea, ioni dodecilsulfat, se realizează condiția de a se menține la o valoare constantă potențialul standard al electrodului. Electrodul astfel realizat poate fi scris schematic sub forma:

soluție dodecilsulfat de alchildimetil-benzilamoniu în nitrobenzen (10^{-3} mol l^{-1})	cărbune vegetal impregnat cu soluția fazei 2	fir de oțel inoxidabil
F_2	F_3	F_4

Construcția și forma este aceeași cu cea arătată în lucrarea [13].

Corpul electrodului este un tub cilindric de teflon cu diametrul intern de 6 mm. Soluția de dodecilsulfat de alchildimetilbenzilamoniu în nitrobenzen, ce se află în interiorul electrodului, umectează bara de cărbune vegetal, care închide cilindrul la partea sa inferioară, menținînd astfel o peliculă de fază organică.

Bara de cărbune are dublul rol de suport mecanic al fazei active (permițînd formarea membranei lichide) și de suport electric, transmițînd potențialul, fazei active. Firul de oțel inoxidabil, pe lîngă faptul că preia potențialul electric al cărbunelui, face și contactul cu borna de legătură la aparatul de măsură.

Reactivi: dodecilsulfatul de alchildimetilbenzilamoniu, a fost preparat prin precipitarea unei soluții de dodecilsulfat de sodiu cu o soluție de clorură de alchildimetilbenzilamoniu de puritate p.a. (masă moleculară medie = 365,5, Schuchardt, München). După filtrare și spălare îndelungată cu apă distilată, precipitatul a fost uscat la temperatura camerei. Pentru umplerea electrodului, a fost preparată o soluție 10^{-3} mol l^{-1} de dodecilsulfat de alchildimetilbenzilamoniu în nitrobenzen proaspăt distilat.

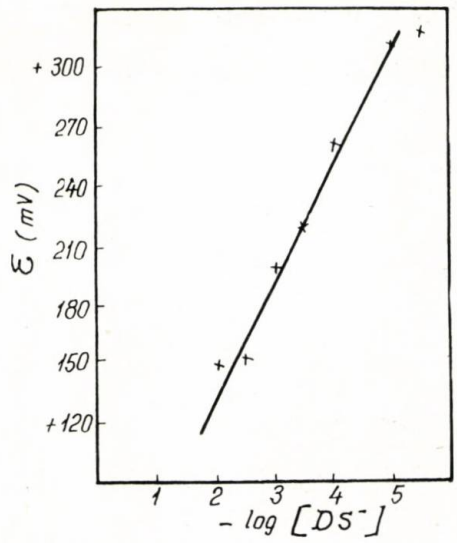


Fig. 1. Variația tensiunii electromotoare, ε, a celulei cu electrod de membrană în funcție de — log $[DS^-]$.

Etalonarea electrodului

Pentru verificarea răspunsului electrodului, la concentrația anionului de dodecilsulfat, a fost măsurat potențialul de echilibru al electrodului cu membrană lichidă, în raport cu un electrod de calomel saturat în soluție apoasă de dodecilsulfat de natriu de concentrații între 10^{-2}—10^{-6} *M*. Măsurările s-au efectuat cu ajutorul unui potențiometru Radiometer tip PHM 4.

În figura 1, care reprezintă variația tensiunii electromotoare a celulei (realizată cu electrod de membrană și electrod de calomel saturat) în funcție de cologaritmul concentrației ionilor dodecilsulfat în soluție $[DS^-]$, sînt redate rezultatele obținute.

În ceea ce privește răspunsul electrodului studiat, se poate observa că în domeniul de concentrație 5.10^{-3}—5.10^{-6} mol.· l^{-1} dodecilsulfat soluție apoasă, acesta este liniar și are valoarea

$$\frac{d\varepsilon}{dp[DS^-]} = 0{,}058 \text{ V (la 20°C)} \qquad (1)$$

În domeniul de concentrații de dodecilsulfat, cuprins între 10^{-3}—5.10^{-5} mol · l^{-1}, potențialul electrodului se stabilizează între 1—3s, pe cînd în soluții mai concentrate sau mai diluate decît acest domeniu, pentru a obține un potențial stabil sînt necesare 10—30 min. Potențialele sînt reproductibile cîteva zile, după care la interval de 3—4 zile electrodul trebuie reetalonat. De remarcat faptul că, în timp, se schimbă numai valorile absolute ale potențialelor măsurate, răspunsul electrodului fiind practic constant. Pentru păstrarea electrodului în timp, se recomandă, menținerea acestuia într-un vas închis în care se află soluția de umplere (faza organică).

Determinarea potențiometrică directă a anionului dodecilsulfat

După trasarea curbei de etalonare din figura 1, prin măsurarea tensiunii electromotoare a aceleiași celule electrochimice, dar pentru o soluție de concentrație necunoscută se poate determina concentrația acesteia.

Determinările pot fi efectuate și pe baza metodei operaționale folosite la determinarea *p*H-ului cu electrod de sticlă, dat fiind faptul că răspunsul electrodului este de 58 mV la 20°C. Astfel se poate scrie:

$$p\ [DS^-]_x = p\ [DS^-]_s + \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_s}{0{,}058} \qquad (2)$$

unde, $p\ [DS^-]_x$ și $p\ [DS^-]_s$ sînt cologaritmii concentrației soluției de analizat, respectiv, al unei soluții standard de concentrație cunoscută, iar ε_x și ε_s sînt tensiunile electromotoare ale celulei electrochimice cu electrod de membrană și de referință pentru soluția *x* și respectiv pentru soluția *s*. Calculul cu relația (2) se poate aplica numai în domeniul de concentrații în care electrodul funcționează normal, adică între 10^{-3}—10^{-5} mol · l^{-1}. Pentru o precizie mai mare concentrația standardului *s*, trebuie să fie cît mai apropiată de concentrația soluției de analizat, la fel ca la determinările de *p*H [15].

— Electrodul se mai poate folosi, pentru determinarea concentrației anionului studiat, cu un *p*H-metru sau *p*X-metru (potențiometre recent fabricate pentru măsurări de concentrații cu electrozi de membrană) care se etalonează în prealabil cu o soluție standard de concentrație cunoscută. În acest caz trebuie urmate toate recomandările indicate la măsurările de *p*H cu electrod de sticlă [14, 15].

Concluzii

Se realizează un electrod cu membrană lichidă, formată dintr-o soluție de dodecilsulfat de alchildimetilbenzilamoniu 10^{-3}M în nitrobenzen pe suport de cărbune vegetal. Studiul acestui electrod a arătat o dependență nernstiană a potențialului de electrod de concentrația anionului dodecilsulfat în domeniul 5.10^{-3}—5.10^{-6} mol · l^{-1}, domeniu în care răspunsul este reproductibil și egal cu 0,058 V/*p* $[DS^-]$.

Electrodul fiind robust, avînd o rezistență mecanică mare dar o rezistență electrică mică și pentru că se poate confecționa cu ușurință în laborator, poate fi utilizat la determinări potențiometrice directe ale concentrației anionilor dodecilsulfat folosind un *p*H-metru și urmînd toate recomandările indicate la măsurarea *p*H-ului cu un electrod de sticlă.

Bibliografie

1. Vaicum, L. M., Biodegradabilitatea detergenților Ed. Acad. R.S.R. București, 1971.
2. Gavach, C. și Bertrand, C., Anal. Chim. Acta **50**, 1970, p. 407.
3. Gavach, C. și Bertrand, C., Anal. Chim. Acta **55**, 1971, p. 385.
4. Birch, B. și Clarke, D., Anal. Chim. Acta, **61**, 1972, p. 159. **67**, 1973, p. 387.
5. Anastasiu, S. și Jelescu, E., Detergenți și alți agenți de suprafață Ed. tehnică, București, 1968.
6. Prat, Z. Giraud, A., La pollution des eaux par les detergents, O.C.D.E. Paris, 1964.
7. Frangipani, F., Aspetti igienico-sanitari del problema detergenti sintetici, Riv. Ital. delle Sost. Grasse **10**, 1969, p. 493.
8. Fischer, W., Nachweismethoden für Detergentien, Münchnerbeiträge für Abwaser, Fischerei und Flussbiologie **9**, Ed. R. Oldenbourg, München, 1962.
9. * * * Ape de suprafață și ape uzate. Determinarea detergenților anion activi, STAS nr. 7576, 1964.
10. Dima, P., Unele aspecte privind determinarea detergenților din apele de suprafață și uzate. Lucrare de diplomă post universitar, Metode electrochimie și optice de analiză, Univ. Buc. Fac. Chimie 1973.
11. Moore, W., Kolbesson, R., Anal. Chem. **28**, 1956, p. 161.
12. Ionescu, T., Analiza Apelor, Ed. tehnică, București, 1968.
13. Popa, G., Geafar, B. și Luca, C., Rev. Chim. **25**, nr. 9, 1974, p. 748.
14. Luca, C., *p*H-ul și aplicațiile lui Ed. tehnică 1973.
15. Bates, R. G., Determination of *p*H. Theory and Practice. John Willey and Sons. Inc. New York 1964.

* * *

VIORICA TRUȘCĂ
GEORGE KALMUȚCHI

Contribuții la evaluarea țițeiurilor românești

D.C. 665.6(498)

The paper reviews the crude oil classification and estimation criteria, emphasizing their importance for sorting the crude oils in oilfields (for the purpose of their distribution to refineries) and for establishing the most advantageous processing method. A scheme is suggested for estimating the crude oils, based on the determination of crude oil characteristics, and light hydrocarbon content, distillation after the real boiling points and determination of the characteristics of the fractions obtained, determination of the yields and characteristics of the distilled products and residues.

Un factor important de care se ține seama la proiectarea instalațiilor unei rafinării îl constituie materia primă, respectiv țițeiul care urmează să fie prelucrat.

Țițeiurile sînt compuse din hidrocarburi cu diferite structuri moleculare. Ele mai conțin, în proporție mică, compuși organici cu oxigen, sulf, azot, precum și unele impurități, cum sînt: apă, săruri în suspensie și compuși organometalici. Numărul componenților, natura lor chimică și proporția în care se găsesc imprimă țițeiurilor proprietăți specifice, care pot varia în limite foarte largi de la un țiței la altul. Variația mare a proprietăților țițeiurilor a dus la necesitatea clasificării lor în sorturi de țițeiuri cu proprietăți asemănătoare.

Țițeiurile au fost clasificate din punct de vedere geologic, tehnologic și al compoziției chimice.

1. Clasificarea geologică selecționează țițeiurile după zăcămînt sau schela din care provin. Din această cauză, clasificarea geologică prezintă un interes minor pentru rafinării.

2. Clasificarea tehnologică identifică țițeiurile după proprietățile lor și le grupează după natura produselor care urmează să fie obținute la prelucrare. Cele mai folosite clasificări tehnologice au la bază gruparea țițeiurilor după caracterul chimic predominant, stabilit pe baza proprietăților țițeiurilor sau ale unor fracțiuni de țiței.

Aceste clasificări sînt propuse de Lane și Garton [3] Watson, Nelson și Murphy [11, 4], Smith [9], Rothbard [6] etc.

Clasificările tehnologice sînt legate de stadiul de dezvoltare al procedeelor de prelucrare, de aceea valabilitatea lor este limitată în timp. Ele variază în funcție de condițiile de prelucrare și de condițiile de calitate a produselor.

3. Clasificarea după compoziția chimică are ca scop stabilirea naturii chimice a componenților țițeiului și proporția în care se găsesc în țiței.

Din cauza multiplelor mijloace de separare și de identificare necesare în clasificările chimice, Sachanen [7] Van Nes și Van Westen [10], Creangă [1] etc, s-au orientat spre o grupare a componenților după caracteristicile claselor de hidrocarburi.

Clasificările după compoziția chimică prezintă avantajul că nu depind de un anumit stadiu de dezvoltare al prelucrării țițeiului, însă sînt greu de aplicat, deoarece necesită determinări laborioase.

Cele mai multe criterii de clasificare tind să grupeze țițeiurile în trei clase: parafinoase, semiparafinoase și neparafinoase. Această împărțire este justificată de mai multe caracteristici ale țițeiului [5].

În urma studierii a numeroase țițeiuri românești s-a observat că anumite caracteristici ale țițeiului și produselor obținute din țiței variază în anumite limite care justifică împărțirea țițeiurilor în aceste trei clase. Din datele obținute au fost stabilite valorile-limită ale caracteristicilor mai importante ale țițeiurilor românești și ale produselor obținute din aceste țițeiuri pentru cele trei clase. Aceste valori sînt date în tabelul 1.

Primul stadiu al prelucrării unui țiței constă în determinarea caracteristicilor țițeiului, care constituie datele de bază pentru stabilirea schemelor posibile de prelucrare. O perspectivă completă de evaluare a unui țiței este dată de calitatea și cantitatea tuturor fracțiunilor majore care pot fi obținute din țiței.

Gaylor și Jonas [2] propun o metodă de evaluare a țițeiurilor bazată pe următoarele determinări efectuate asupra țițeiului și anume: determinarea componenților țițeiului prin cromatografie gaz-lichid, determinarea aromaticelor condensate prin metoda polarografică, determinarea insolubilelor în pentan, a greutății specifice, a sulfului și a azotului. Bureau of Mines a evaluat diverse țițeiuri prin determinarea caracteristicilor mai importante ale acestora, ale fracțiunilor care distilă în intervalul de la 25 la 400°C și ale reziduului.

În general, metodele de evaluare a țițeiurilor se referă la determinarea caracteristicilor țițeiului, și a randamentului și caracteristicilor diferitelor fracțiuni obținute prin distilarea țițeiului. Un mijloc de orientare folosit în numeroase evaluări de țițeiuri îl constituie distilarea după punctele reale de fierbere (P.R.F.), cu obținerea de fracțiuni înguste, cărora

Tabelul 1

VALORILE-LIMITĂ ALE CARACTERISTICILOR ȚIȚEIURILOR ROMÂNEȘTI PENTRU CELE TREI CLASE DE ȚIȚEIURI.

Caracteristici	Clasa		
	parafinos	semiparafinos	neparafinos
Țiței			
– densitate, d_4^{20}	0,750 – 0,820	0,850 – 0,870	0,870 – 0,940
– viscozitate 50°C, °E	1,1 – 1,6	1,2 – 1,8	1,4 – 5,6
– ac. organică, mg KOH/100 g	5 – 40	40 – 130	180 – 450
– parafină, %	4 – 14	1,2 – 2,5	0,2 – 1,0
Benzină			
– densitate, d_4^{20}	0,730 – 0,760	0,750 – 0,760	0,760 – 0,780
– cifră octanică	37 – 52	50 – 56	56 – 68
Petrol			
– densitate, d_4^{20}	0,800 – 0,830	0,830 – 0,860	0,850 – 0,880
– fumegare, mm	16 – 28	15 – 22	13 – 16
Motorină			
– densitate, d_4^{20}	0,820 – 0,860	0,840 – 0,870	0,870 – 0,900
– indice Diesel	50 – 75	40 – 55	28 – 53
– congelare, °C	–9 ··· +13	–39 ··· –30	–80 ··· –34
Păcură			
– densitate, d_4^{20}	0,910 – 0,950	0,930 – 0,970	0,950 – 0,980
– congelare, °C	+28 – +50	–14 ··· +3	–35 ··· –15
– viscozitate 100°C, °E	1,7 – 4,6	2,9 – 4,7	4,8 – 16,5
Ulei total			
– densitate, d_4^{20}	0,850 – 0,880	0,890 – 0,930	0,900 – 0,950
– viscozitate 50°C, °E	1,5 – 2,7	2,8 – 3,8	3,3 – 15,8
– congelare, °C	+25 ··· +50	+2 ··· +10	–37 ··· +2
– I.V.	70 – 125	45 – 60	–12 ··· 60

li se determină diferite caracteristici (densitate, punct de anilină, viscozitate, congelare sau altele). O bună interpretare a determinării P.R.F. permite să se tragă concluzii rapide asupra țițeiului și a eventualelor sale scheme de prelucrare.

Pentru evaluarea țițeiurilor, autorii au elaborat o schemă care cuprinde: determinarea caracteristicilor țițeiului; determinarea conținutului de hidrocarburi ușoare; determinarea P.R.F. a țițeiului; determinarea caracteristicilor fracțiunilor obținute; determinarea randamentului și a caracteristicilor fracțiunilor de benzină, petrol, motorină și distilate grele; determinarea randamentului și a caracteristicilor reziduurilor.

În continuare această schemă este exemplificată prin aplicarea ei la evaluarea țițeiului de Banat.

După cum se vede din tabelul 2, țițeiul de Banat are densitatea 0,7887, viscozitatea la 50°C, 1,13°E, aciditatea organică 5,2 mg KOH, conținutul de parafină 4,8%, caracteristici care conform tabelului 1

Tabelul 2

CARACTERISTICILE ȚIȚEIULUI

Caracteristici	Valoare
Densitate, d_4^{20}	0,7887
Sulf, % gr	0,063
Tensiune. vapori Reid, mm Hg	244
Punct de congelare, °C	+9
Conținut de parafină, % gr	4,8
Punct topire, °C	56
Punct de inflamare A.P., °C	25
Viscozitate cinematică, cSt (°E)	
– la 20°C	2,83 (1,20)
– la 30°C	2,65 (1,18)
– la 40°C	2,30 (1,15)
– la 50°C	2,15 (1,13)
Cocs Conradson, % gr.	0,80
Aciditate organică, mg KOH/100 g.	5,2
Apă, % vol	lipsă
Impurități mecanice, % gr.	0,012
Conținut de sare (NaCl), % gr.	lipsă
Azot total, % gr.	0,01
Cenușă, % gr.	0,003
Raport C/H	5,85
Distilare, °C	
– inițial °C	44
– 5% vol distilă la °C	80
– 10% vol distilă la °C	95
– 20% vol distilă la °C	130
– 30% vol distilă la °C	162
– 40% vol distilă la °C	194
– 50% vol distilă la °C	257
– 60% vol distilă la °C	297
– 70% vol distilă la °C	342
– pînă la 350°C distilă, % vol	74

îl clasifică drept un țiței parafinos. Țițeiul se caracterizează prin conținutul foarte redus de sulf (0,063%) și prin randamentul ridicat în produse albe (pînă la

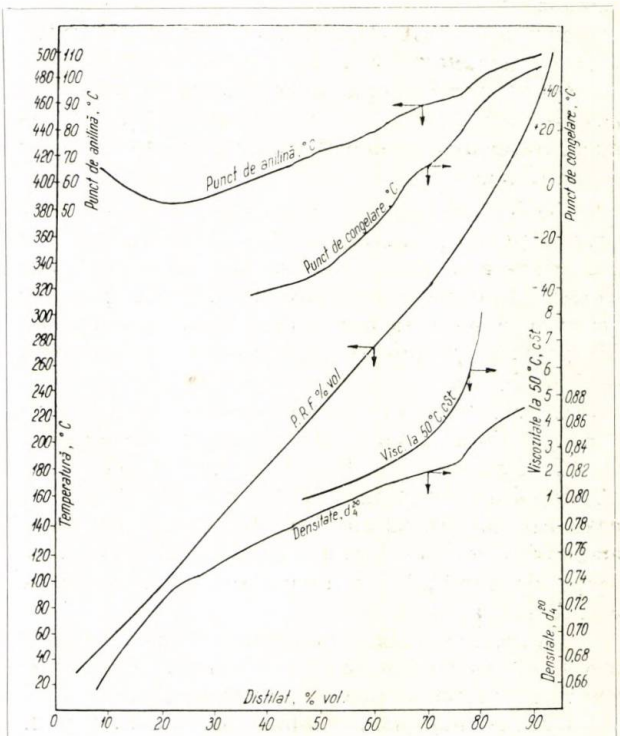


Fig. 1. Curba punctelor reale de fierbere (P.R.F.) și curbele densităților, punctelor de anilină, a viscozităților și a congelărilor fracțiunilor.

Tabelul 3

CONȚINUTUL ÎN HIDROCARBURI UȘOARE

Hidrocarburi	Randament, % vol.	
	pe fracțiune gazoasă	pe țiței
C_1	0,15	0,005
C_2	1,96	0,071
C_3	17,55	0,632
i-C_4	16,94	0,610
n-C_4	39,64	1,427
i-C_5	13,77	0,496
n-C_5	9,99	0,359
TOTAL	100,00	3,600

350°C distilă 74% vol.). Din tabelul 3 reieseul că țițeiul are un conținut ridicat de hidrocarburi ușoare (3,6% vol.), din care n-butanul reprezintă 1,4% vol.

Determinarea P.R.F., (fig. 1) dă o vedere de ansamblu asupra randamentelor în fracțiunile obținute pînă la 500°C și a caracteristicilor acestora, din care se pot trage concluzii orientative asupra randamentului și caracteristicilor unor fracțiuni cu anumite intervale de fierbere.

Fracțiunile de benzină, de petrol, de motorină și de distilate grele (tabelul 4) se caracterizează printr-un conținut redus de sulf și de azot și prin aciditate organică mică. Valorile factorilor de caracterizare (>12) și ale raportului C/H (<6) indică caracterul parafinic al acestora.

Fracțiunile de benzină C_6—150°C și C_6—175°C se obțin cu randamente de 26,4% gr., respectiv 32,3% gr., și au un conținut ridicat de hidrocarburi parafinice, 84,5%, respectiv 86,0%.

Fracțiunile de petrol 150 — 175°C, 175 — 225 °C și 225—250 °C, se obțin cu randamente de 5,7% gr., respectiv 10,4 și 5,5% gr., și se caracterizează prin valorile ridicate ale punctelor de fumegare, de 29 mm, respectiv 29 și 27 mm.

Fracțiunile de motorină 225—350°C și 250—370°C se obțin cu randamente de 26,6% gr., respectiv 25,4% gr., și se caracterizează prin valorile ridicate ale indicilor Diesel, 76,4, respectiv 76,5, și prin conținutul foarte redus de cocs.

Distilatele grele, 350—500°C și 370—550°C, se obțin cu randamente de 18,3%, respectiv 16,3% gr., și se caracterizează prin conținutul scăzut de cocs, 0,024%, respectiv 0,043%, și valorile ridicate ale indicilor de viscozitate, 150, respectiv 138.

Tabelul 4

RANDAMENTUL ȘI CARACTERISTICILE PRODUSELOR DISTILATE

Caracteristici	Benzine		Petroluri			Motorine		Distilate grele	
Temp. de separare, °C	C_6 — 150	C_6 — 175	150—175	175—225	225—250	225—350	250—370	350—500	370—550
Randament, % gr.	26,4	32,2	5,7	10,4	5,5	26,6	25,4	18,3	16,3
Densitate, d_4^{20}	0,7124	0,7235	0,7608	0,7777	0,7977	0,8079	0,8185	0,8782	0,8841
Sulf total, % gr.	0,0015	0,0018	0,0026	0,0031	0,050	0,06	0,07	0,09	0,094
Compoziție (P.O.N.A.), % vol									
— parafine	84,5	86,0	75,5	73,0	—	—	—	—	—
— olefine	0	0	0	0	—	—	—	—	—
— naftene	7,0	5,0	12,5	17,0	—	—	—	—	—
— aromatice	8,5	9,0	12,0	10,0	—	—	—	—	—
Greutate moleculară	107	114	139	160	196	220	252	413	434
Indice de refracție n_D^{20}	1,4055	1,4110	1,4280	1,4360	1,4462	1,4513	1,4569	—	—
Punct de anilină, °C	56,8	56,8	59,2	67,4	75,4	81,8	87,4	107,8	109,6
Azot total, % gr.	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă
Azot bazic, p.p.m.	sub 1	sub 1	1	4	5	8	12	—	—
Acid organ. mg KOH/100 ml.	0,4	0,4	0,6	2,6	3,0	3,7	4,7	5,4	5,7
Raport C/H	5,54	5,62	5,83	5,75	5,94	5,73	5,71	6,07	6,01
Factor caracterizare	12,17	12,11	12,02	12,07	12,09	12,20	12,27	—	—
Punct inflamare, °C	—	—	32 MP	59 MP	91 MP	98 M	121 M	150 M	158 M
Punct de fumegare, mm	—	—	29	29	27	—	—	—	—
Viscozitate cinematică cSt:									
— la 20°C	—	—	1,09	1,61	2,68	4,20	6,33	42,0	50,0
— la 37,8°C	—	—	0,89	1,32	1,94	2,77	4,05	20,0	24,0
— la 50°C	—	—	—	—	—	2,23	3,16	13,38	15,84
— la 98,9°C	—	—	—	—	—	—	—	4,39	4,82
Indice Diesel	—	—	—	—	—	76,4	76,5	—	—
Punct de tulburare, °C	—	—	—	—	—	−8	+7	+50	+50
Punct de congelare, °C	—	—	—	—	—	−10	+3	+44	+45
Conținut de parafină % gr	—	—	—	—	—	—	—	27,5	34,5
Cocs Conradson, % gr.	—	—	—	—	—	lipsă	0,0060	0,024	0,043
Cenușe, % gr.	—	—	—	—	—	lipsă	0,0016	0,002	0,003
Cifră de iod	—	—	—	—	—	0,4	0,5	—	—
Indice de viscozitate	—	—	—	—	—	—	—	150	138
Distilare °C:									
— inițial °C	45	47	148	180	222	229	255	—	—
— 10% vol. distilă la °C	66	72	153	188	226	243	276	—	—
— 50% vol. distilă la °C	103	116	160	196	236	270	302	—	—
— 90% vol. distilă la °C	135	157	173	212	250	312	342	—	—
— final °C	153	177	179	226	257	326	358	—	—

Tabelul 5

RANDAMENTUL ŞI CARACTERISTICILE REZIDUURILOR

Caracteristici	Reziduuri lungi		Reziduuri scurte	
Temp. de separare, °C	350+	370+	500+	550+
Randament, % gr.	28,8	24,5	10,5	8,2
Densitate, d_4^{20}	0,8982	0,9101	0,9471	0,9488
Sulf, % gr.	0,11	0,13	0,20	0,21
Punct de inflamare M, °C	218	244	—	—
Punct de congelare, °C	+47	+50	—	—
Conţinut de parafină, % gr.	24,2	27,1	18,5	12,9
— punct topire, °C	54	57	60	62
Asfaltene, % gr.	0,3	0,4	1,0	1,2
Cocs Conradson, % gr.	3,11	3,25	11,36	11,54
Aciditate organică, mg KOH/g	neutru 3	neutru	—	—
Azot total % gr.	0,063	0,069	—	—
Viscozitate cinematică, cSt:				
— la 37,8°C	210	—	—	—
— la 50°C	84,8	325	—	—
— la 98,9°C	7,70	10,47	—	—
— la 100°C, °E	—	—	7,7	7,95
Cenuşă, % gr.	0,049	0,049	0,079	0,100
Vanadiu, p.p.m.	2	4	3	4
Nichel, p.p.m.	3	3	7	17
Sodiu, p.p.m.	3	7	11	16
Penetraţie la 25°C, mm/10	—	—	peste 300	peste 300
Punct de înmuiere (I + B), °C	—	—	61	63
Solubile în CCl 4, % gr.	—	—	98,30	96,17

Reziduurile lungi 350°C + şi 370°C + (tabelul 5) se obţin cu randamente de 28,8% gr., respectiv 24,5% gr., şi se caracterizează prin conţinut redus de metale (vanadiu 2 p.p.m., respectiv 4 p.p.m., nichel 3 p.p.m., sodiu 3 p.p.m., respectiv 7 p.p.m.)

Reziduurile scurte 500°C + şi 550°C + se obţin cu randamente de 10,5% gr., respectiv 8,2% gr., şi de asemenea se caracterizează prin conţinut redus de metale.

Din datele prezentate, atît proiectantul cît şi tehnologul din rafinărie pot trage concluziile necesare referitoare la pomparea, stocarea şi posibilităţile de prelucrare a acestui ţiţei.

Concluzii

Ţiţeiurile româneşti pot fi clasificate în ţiţeiuri parafinoase, semiparafinoase şi neparafinoase, pe baza valorilor-limită ale caracteristicilor mai importante (densitate, vîscozitate, aciditate organică, conţinut de parafină) prezentate în lucrare.

Pentru evaluarea ţiţeiurilor se propune o schemă care cuprinde: determinarea caracteristicilor ţiţeiului; determinarea conţinutului de hidrocarburi uşoare; determinarea P.R.F. a ţiţeiului şi a caracteristicilor fracţiunilor obţinute; determinarea randamentului şi a caracteristicilor fracţiunilor de benzină, petrol, motorină şi distilate grele; determinarea randamentului şi caracteristicile reziduurilor. Această schemă furnizează date suficiente pentru proiectarea de noi instalaţii şi pentru prelucrarea optimă a ţiţeiului.

Bibliografie

1. Creangă, C., Curs de chimia ţiţeiului, Ed. tehnică şi pedagogică, Bucureşti, 1962.
2. Gaylor, F. V. şi Jones, C. N., I.E.C. 7, nr. 3, 1968, p. 191.
3. Henrion, P. şi Picard, P., Rev. Inst. Franc. Petrol, **21**, 4, 1966, p. 586.
4. Hlauschek, H., Studien über rumänische Rohöle, Erdöl und Kohle, 3, 1950, p. 315.
5. Nelson, W. L., Petroleum Refinery Engineering., Mc. Graw-Hill New York, 1958.
6. Rothbard, D., Petroleum, Processing **12**, nr. 1, 1957, p. 68.
7. Sachanen, A. N., The Chemical Constituents of Petroleum, Reinh, Publish, Corp., New York, 1945.
8. Schneider, R. W., Third World Petroleum Congres, Section VI, Haugue, 1951.
9. Smith, H. M., Bur. Mines. Tech. Paper, 1940, p. 610.
10. Van Nes, K., van Westen, H. A., Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Elsev. Publish. Comp. New York, 1951.
11. Watson, K. H., Nelson, E. F. şi Murphy, G. B., Ind. Eng. Chem. **XXVII**, 1935, p. 1460.

ELENA HOPÎRTEAN
ANA I. MAȘA
CANDIN LITEANU

Electrodul de sticlă indicator pentru ioni de potasiu

D.C.543.257.1

The paper discusses the obtention of the K^+ — selective glass electrode. The physical characteristics (electrical and mechanical resistance) as well as the functional characteristics (electrodic function, selectivity, answer speed) of the electrodes obtained are studied. The results obtained in determining K^+ by potentiometric titration with tetraphenileborate are also presented. The best results have been obtained by using for titration purposes $Ca[BPh_4]_2$. K^+ has been determined both in the presence and absence of some foreign ions (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}). It is possible to determine K^+ together with Na^+ being at the same concentration with that of K^+, in the presence of Ca^{2+} at a concentration 100 times higher than that of K^+ and in the presence of Mg^{2+} at a concentration 300 times higher than that of K^+.

Din literatura de specialitate [1—5] se cunoaște, că prin introducerea în compoziția sticlei H^+ — selective a celui de-al doilea oxid formator de sticlă Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, B_2O_3, etc, alături de primul oxid formator de sticlă (SiO_2), sticla respectivă primește funcție metalică (Na^+, K^+, etc.).

Teoria că potențialul electrozilor de sticlă H^+ și M^+ — selectivi este determinat numai de procesul de schimb ionic la interfața membrană de sticlă-soluție a fost elaborată de N i k o l s k i i și colab. [6—11]. E i s e n m a n și colab. [12—14] au dezvoltat teoria funcționării electrozilor de sticlă luînd în considerare atît contribuția proceselor interfaciale (schimb ionic), cît și a celor de difuziune, la generarea potențialului electrodului. Stadiul în care se află teoria potențialului electrozilor de sticlă este concretizat de lucrarea lui B u c k [15], în care în expresia potențialului se reflectă în mod corespunzător influența compoziției sticlei electrodice.

În această lucrare se prezintă obținerea electrozilor de sticlă K^+ — selectivi, stabilirea caracteristicilor acestora (funcția electrodică, selectivitate, rezistență electrică, viteză de răspuns), precum și utilizarea acestora în determinarea ionului K^+ prin potențiometrie directă sau prin titrare potențiometrică.

Partea experimentală. Rezultate și discuții.

Obținerea electrozilor K^+ — selectivi. S-a luat în studiu sticla electrodică K^+-selectivă de următoarele două tipuri:
I; Na_2O—Al_2O_3—SiO_2 și II; Na_2O—Al_2O_3—V_2O_5—SiO_2. S-au realizat sticle de diferite compoziții din ambele tipuri. Din sticla de tipul I au fost realizate trei compoziții în care procentele molare ale componenților au variat în următoarele limite: Na_2O: 24—28%; Al_2O_3:1,5—5%; SiO_2:67—73%, iar în cazul sticlei de tipul II, Na_2O:27—28%; Al_2O_3:2—6%; V_2O_5:1,5—2%; SiO_2:65—69%.

Componenții folosiți pentru obținerea amestecurilor respective au fost: Na_2CO_3 chimic pur, Al_2O_3 p.a. calcinat, SiO_2 calcinat, NH_4VO_3 p.a. Topirea sticlei s-a efectuat în creuzet de platină (cuptor cu bare de silită), iar electrozii au fost confecționați în mod similar cu cei de sticlă *p*H sensibili, avînd ca electrod intern de referință electrodul saturat de calomel (ESC). S-a utilizat soluție internă de KCl 1 M saturată cu calomel și tamponată la *p*H = 4,6 (CH_3COOH + CH_3COOK). Tamponarea s-a făcut pentru a preîntîmpina sursa de eroare de *p*H care ar putea să apară pe parcurs, ca urmare a creșterii *p*H-ului soluției interne în urma hidrolizei sticlei.

Condiționarea electrozilor s-a făcut prin înmuierea lor în soluție de KCl 10^{-1}M timp de 10—14 zile (electrozii de tip I) sau 3—4 zile (electrozii de tip II).

Caracteristicile electrozilor. S-au stabilit atît caracteristicile fizice (rezistența electrică, rezistența mecanică), cît și cele funcționale (funcția electrodică, selectivitatea, timpul de răspuns).

R e z i s t e n ț a e l e c t r i c ă s-a măsurat cu o punte adecvată în curent continuu, utilizînd contraelectrozi de platină și soluție saturată de KCl. Atît electrozii de tip I cît și cei de tip II posedă rezistență electrică relativ scăzută (1—10 MΩ).

R e z i s t e n ț a m e c a n i c ă este determinată de gradul de compactizare a sticlei, respectiv de stabilitatea chimică a acesteia. Electrozii de tipul I posedă o stabilitate chimică superioară avînd o durată de funcționare de peste 10 luni față de numai 2 luni cît este a acelor de tipul II.

F u n c ț i a e l e c t r o d i c ă, *E*-*p*H. Pentru a cunoaște intervalul de *p*H în care răspunsul electrozilor față de K^+ nu este afectat de *p*H s-au stabilit funcțiile H ale acestora. S-au folosit soluții tampon preparate din monoetanolamină și acid acetic (*p*H = = 2—11) [16] și HCl (*p*H = 1), al căror *p*H a fost determinat cu electrodul de sticlă de *p*H. Funcțiile electrodice de *p*H obținute sînt prezentate în figura 1.

O dată cu creşterea conţinutului de Al_2O_3 din compoziţia sticlei, intervalul de *p*H optim se extinde semnificativ.

*Funcţia electrodică, E-p*K. S-au stabilit funcţiile electrodice pentru potasiu atît în absenţa cît şi în prezenţa unor ioni străini (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) de diferite concentraţii. Reactivii folosiţi au fost: KCl p.a., NaCl p.a., $CaCl_2$ p.a., $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ p.a. Soluţiile etalon au fost preparate prin diluţii succesive, acoperind intervalul de concentraţie 1—10^{-6}M. S-a măsurat f.e.m. a următorului lanţ electrolitic:

ESC	soluţia internă	membrana de sticlă	soluţia test	sifon electrolitic	ESC

Măsurătorile s-au efectuat cu un *p*H-metru MV—11 (precizie ± 1 mV), la temperatura camerei în condiţii de neagitare. S-a utilizat sifon electrolitic de $NaNO_3$ 10^{-1}M + 1% agar-agar.

În figurile 2 şi 3 sînt prezentate funcţiile electrodice pentru K^+ obţinute cu electrozii I.3 şi respectiv II.2. în absenţa şi în prezenţa ionului Na^+ de diferite concentraţii.

În cazul ambelor tipuri de electrozi se constată că prezenţa ionilor Na^+ alături de ionii K^+ afectează atît panta funcţiei electrodice cît şi intervalul de concentraţie al răspunsului liniar.

Datele privind comportarea electrodică (panta funcţiei electrodice şi intervalul de concentraţie al răspunsului liniar) a electrozilor realizaţi din cele două tipuri de sticle sînt prezentate în tabelul 1.

Din datele cuprinse în tabelul 1 rezultă că în privinţa electrozilor de tipul I, o dată cu creşterea conţinutului de Al_2O_3 din compoziţia sticlei, sensibilitatea electrodului creşte. Se remarcă totodată că simultan cu creşterea conţinutului de Al_2O_3 creşte şi panta, extinzîndu-se în acelaşi timp şi domeniul de liniaritate. În cazul electrozilor de tipul II, unde suma $Al_2O_3 + V_2O_5$ este $>3\%$, comportarea electrozilor este similară cu a celor de tip I.3, atît în ceea ce priveşte panta funcţiei cît şi intervalul de concentraţie al răspunsului liniar. Electrozii II.2. cu conţinut mărit atît de Al_2O_3 cît şi de V_2O_5, au sensibilitatea cea mai bună, însă prezenţa ionilor Na^+ şi Ca^{2+}, restrînge mai mult domeniul răspunsului liniar decît în cazul electrodului I.3. Ionul Mg^{2+} restrînge cel mai puţin domeniul de concentraţie al răspunsului liniar în cazul tuturor electrozilor realizaţi.

Selectivitatea. Pentru determinarea constantei de selectivitate s-a utilizat metoda propusă de S r i n i v a s a n şi R e c h n i t z [17], conform căreia constanta de selectivitate este dată de raportul dintre

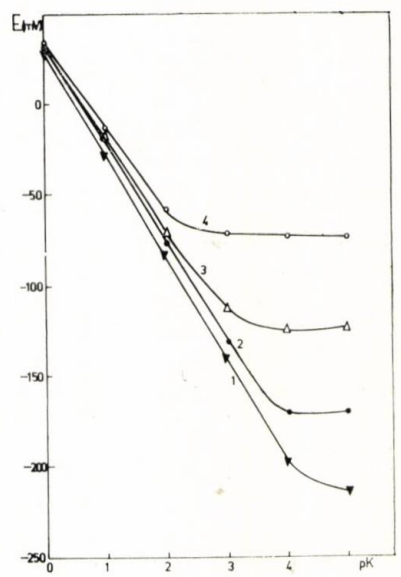


Fig. 2. Funcţii electrodice, *E-p*K (electrod I.3):
1 — în absenţa NaCl; *2* — în prezenţa NaCl 10^{-3} M; *3* — în prezenţa NaCl 10^{-2} M; *4* — în prezenţa NaCl 10^{-1} M.

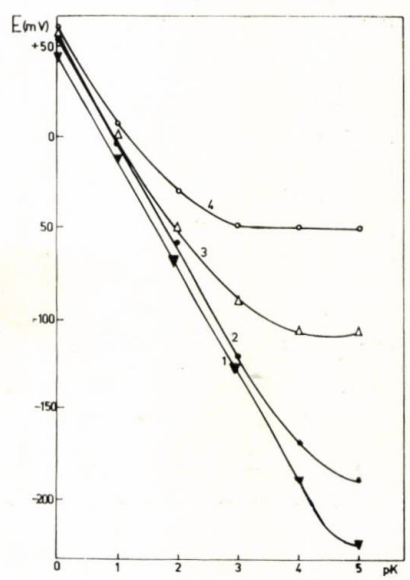


Fig. 3. Funcţii electrodice, *E-p*K (electrod II.2):
1 — în absenţa NaCl; *2* — în prezenţa NaCl 10^{-3} M; *3* — în prezenţa NaCl 10^{-2} M; *4* — în prezenţa NaCl 10^{-1} M.

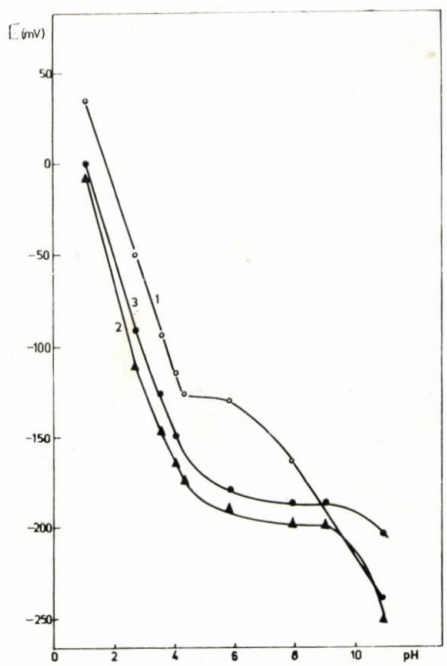


Fig. 1. Funcţii electrodice de *p*H:
1 — electrod I.1; *2* — electrod I.3; *3* — electrod II.2.

Tabelul 1

FUNCȚII ELECTRODICE, *E-p*K.

Electrodul	Ion străin	Concentrația molară a ionului străin	Intervalul de concentrație a răspunsului liniar, pK	Panta mV
I.1	—	—	0—3,8	43
	Na^+	10^{-3}	0—3,0	43
	Na^+	10^{-2}	0—2,0	40
	Na^+	10^{-1}	0—1,3	37
	Ca^{2+}	10^{-2}	0—3,0	43
	Ca^{2+}	10^{-1}	0—2,5	42
	Mg^{2+}	10^{-2}	0—3,8	43
	Mg^{2+}	10^{-1}	0—3,0	42,5
I.2	—	—	0—3,5	55
	Na^+	10^{-3}	0—3,5	57
	Na^+	10^{-2}	0—3,0	50
	Na^+	10^{-1}	0—2,0	47
	Ca^{2+}	10^{-2}	0—3,5	54
	Ca^{2+}	10^{-1}	0—3,2	56
	Mg^{2+}	10^{-2}	0—3,5	54
	Mg^{2+}	10^{-1}	0—3,2	55
I.3	—	—	0—4,0	56
	Na^+	10^{-3}	0—3,4	54
	Na^+	10^{-2}	0—2,5	52
	Na^+	10^{-1}	0—2,0	47
	Ca^{2+}	10^{-2}	0—4,0	55
	Ca^{2+}	10^{-1}	0—3,5	56
	Mg^{2+}	10^{-2}	0—4,0	56
	Mg^{2+}	10^{-1}	0—3,2	57
II.1	—	—	0—4,0	55
	Na^+	10^{-3}	0—3,0	55
	Na^+	10^{-2}	0—2,6	53
	Na^+	10^{-1}	0—1,5	40
	Ca^{2+}	10^{-2}	0—4,0	55
	Ca^{2+}	10^{-1}	0—3,5	54
	Mg^{2+}	10^{-2}	0—4,0	55
	Mg^{2+}	10^{-1}	0—4,0	56
II.2	—	—	0—4,4	58,5
	Na^+	10^{-3}	0—3,6	58
	Na^+	10^{-2}	0—1,5	54
	Na^+	10^{-1}	0—1,2	52
	Ca^{2+}	10^{-2}	0—3,5	58,5
	Ca^{2+}	10^{-1}	0—3,0	59
	Mg^{2+}	10^{-2}	0—4,0	57
	Mg^{2+}	10^{-1}	0—3,5	57,5

concentrația ionului primar K^+ și a ionului interferent (Tl^+, NH_4^+, Rb^+, Na^+, Cs^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}), care determină același potențial de electrod (la forță ionică constantă). S-a folosit atît varianta care utilizează funcțiile electrodice obținute în soluțiile separate ale celor doi ioni, cît și cea bazată pe funcția electrodică obținută în soluția amestecului celor doi ioni. Constantele de selectivitate obținute sînt trecute în tabelul 2.

În privința selectivității potasiu-amoniu se constată o creștere a acesteia o dată cu creșterea conținutului de Al_2O_3 (electrozi de tipul I).

Constanta de selectivitate potasiu-sodiu nu se modifică semnificativ prin creșterea conținutului de Al_2O_3 sau prin introducerea de V_2O_5 alături de Al_2O_3. Ambele tipuri de electrozi posedă o bună selectivitate potasiu-calciu și respectiv potasiu-magneziu. Seria selectivității electrodului I.3 este următoarea:

$$K^+, Tl^+ > NH_4^+ > Rb^+ > Na^+ > Cs^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+},$$

iar a electrodului II.2 este:

$$Tl^+ > K^+ > NH_4^+ > Rb^+ > Na^+ > Cs^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}.$$

Electrodul II 2 este de fapt un electrod Tl — selectiv.

T i m p u l d e r ă s p u n s, s-a determinat prin înregistrarea potențialului electrodului la un polarograf Radelkis OH 102. S-a urmărit răspunsul atît în soluții pure de KCl cît și în prezența fondului de $CaCl_2$ și respectiv $Mg(NO_3)_2$. Timpul de răspuns este de ordinul cîtorva secunde (2—10 sec.). Se constată că odată cu creșterea conținutului de Al_2O_3 în compoziția sticlei, viteza de răspuns a electrozilor crește. Cea mai bună viteză de răspuns o are electrodul I.3.

Aplicații analitice. Electrozii realizați au fost utilizați la determinarea potasiului prin titrare potențiometrică cu tetrafenilborat. Folosind ca titrant $Na[BPh_4] \sim 5.10^{-2}M$ s-au efectuat titrări ale potasiului de concentrație $10^{-1}M$ și, respectiv $10^{-2}M$. Întrucît calitatea curbelor de titrare obținute în acest caz nu este mulțumitoare, fapt de astfel de așteptat pe baza selectivităților prezentate în tabelul 2, s-a trecut la înlocuirea titrantului cu $Ca[BPh_4]_2$.

În acest scop a fost preparat $Ca[BPh_4]_2$ conform metodei descrise în literatură [16] în urma reacției dintre $Ca(ClO_4)_2$ și $K[BPh_4]$. în mediu neapos (acetonă). S-a preparat $Ca[BPh_4]_2$ de concentrație $\sim 10^{-1}$ M. Din curbele de titrare prezentate în figura 4, reiese în mod evident eficiența utilizării acestui titrant în locul $Na[BPh_4]$.

Dacă în titrarea cu $Na[BPh_4]$ nu se realizează un salt de potențial mai mare de 5—6 mV în jurul punctului de echivalență ($e = \pm 2\%$) în titrarea cu $Ca[BPh_4]_2$ saltul de potențial este de 30—32 mV pentru aceeași precizie.

Tabelul 2

CONSTANTELE DE SELECTIVITATE

Electrodul	Constantă de selectivitate (K)						
	$K_{K, Tl}$	K_{K, NH_4}	$K_{K, Rb}$	$K_{K, Na}$	$K_{K, Cs}$	$K_{K, Ca}$	$K_{K, Mg}$
I.1	—	1,4	—	$1,58 \cdot 10^{-1}$	—	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
I.2	—	1,02	—	$1,03 \cdot 10^{-1}$	—	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$
I.3	1	$7,9 \cdot 10^{-1}$	$3,55 \cdot 10^{-1}$	$1,78 \cdot 10^{-1}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$
II.1	—	$4,4 \cdot 10^{-1}$	—	$1,02 \cdot 10^{-1}$	—	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$
II.2	3,16	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$5,01 \cdot 10^{-1}$	$1,14 \cdot 10^{-1}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$

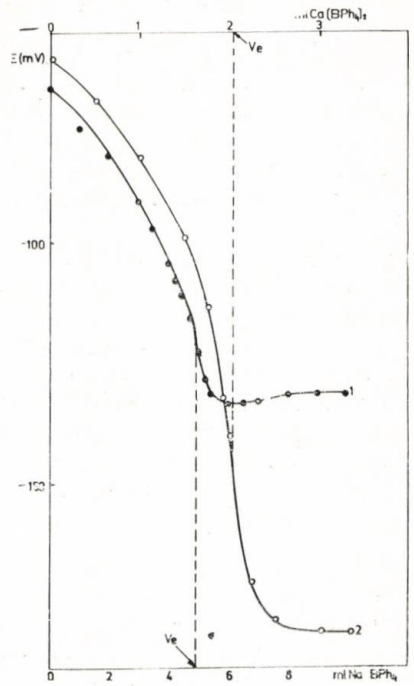


Fig. 4. Titrarea KCl 10^{-2} M cu tetrafenilborat. (electrod I.3):
1 — titrant $Na[BPh_4] \sim 5 \cdot 10^{-2}$ M; *2* — titrant $Ca[BPh_4]_2 \sim 10^{-3}$ M.

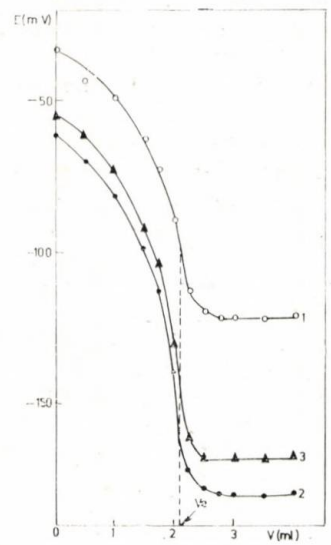


Fig. 5. Titrarea KCl 10^{-2} M cu Ca $[BPh_4]_2 \sim 10^{-1}$ M:
1 — electrod I.1; *2* — electrod I.3.; *3* — electrod II.2.

Pe baza acestui rezultat, în continuare s-a condus studiul asupra utilizării $Ca[BPh_4]_2$ ca titrant. S-au efectuat titrări ale potasiului în intervalul de concentrație 10^{-1}—5.10^{-3}M, utilizînd atît electrozi de tipul I cît și de tipul II. Curbele de titrare obținute în cazul titrării K^+ de concentrație 10^{-2}M sînt redate în figura 5.

Rezultatele referitoare la exactitatea titrărilor precum și variația de potențial în jurul punctului de echivalență pentru $e = \pm 2\%$ sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRII K^+ PRIN TITRARE POTENȚIOMETRICĂ CU $Ca[BPh_4]_2 \sim 10^{-1}$ M

Electrodul	Soluția de titrat		$V_{echivalent}$, ml	e, %	$\Delta E \pm 2\%$, mV
	concentrat	V, ml			
I.3	KCl 10^{-1} M	5	4,10	0	30
II.2	KCl 10^{-1} M	5	4,12	+0,49	30
I.1	KCl 10^{-1} M	5	4,90	+2,20	19
I.3	KCl 10^{-2} M	25	2,05	0	32
II.2	KCl 10^{-2} M	25	2,04	−0,48	31
I.1	KCl 10^{-2} M	25	2,07	+0,97	23

Factorul soluției de $Ca[BPh_4]_2$ a fost stabilit gravimetric ($K[BPh_4]$). Soluțiile de titrat s-au preparat din KCl standard primar. Volumul de echivalență s-a calculat cu metoda de interpolare Hahn-Weiler [18].

Din datele din tabelul 3 se constată că electrodul I.1 dă o eroare sistematică în plus și un salt mic de potențial la echivalență. O comportare bună prezintă electrozii I.3 și II.2 atît în ceea ce privește saltul de potențial la echivalență cît și eroarea obținută în determinări (sub $\pm 0{,}5\%$).

Pentru a contura posibilitățile de valorificare a electrozilor de sticlă K^+-selectivi realizați, s-au efectuat determinări ale K^+ prin titrare potențiometrică atît în absența, cît și în prezența unor ioni străini (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) de concentrații diferite. În aceste determinări s-a folosit electrodul de sticlă I.3. Curbele de titrare obținute în cazul titrării K^+ pe fond de Na^+ de diferite concentrații sînt prezentate în figura 6.

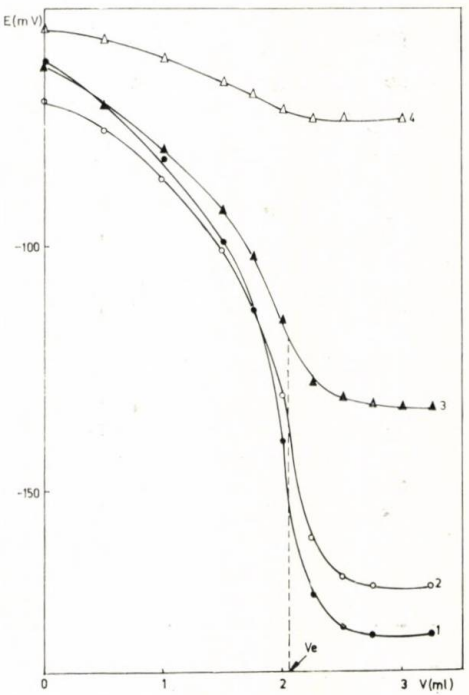


Fig. 6. Titrarea KCl 10^{-2} M cu Ca $[BPh_4]_2 \sim 10^{-1}$ M (electrod I.3):
1 — în absența NaCl; *2* — în prezența NaCl 10^{-3} M; *3* — în prezența NaCl 10^{-2} M; *4* — în prezența NaCl 10^{-1} M.

Rezultatele privind exactitatea titrărilor precum și variația de potențial în jurul punctului de echivalență pentru toate determinările efectuate sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

REZULTATELE TITRĂRILOR KCl 10^{-2} M CU $Ca[BPh_4]_2 \sim 10^{-1}$ M ÎN ABSENȚA ȘI ÎN PREZENȚA UNOR IONI STRĂINI (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})

Fondul	$V_{echivalent}$, ml	e, %	$\Delta E \pm 2\%$ mV
—	2,05	0	32
NaCl 10^{-3} M	2,08	+0,97	29
NaCl 10^{-2} M	2,02	−1,45	13
NaCl 10^{-1} M	—	—	—
$CaCl_2$ 10^{-3} M	2,04	−0,48	28
$CaCl_2$ 10^{-2} M	2,06	+0,48	28
$CaCl_2$ 10^{-1} M	2,05	0,0	31
$CaCl_2$ 1 M	2,06	+0,48	29
$Mg(NO_3)_2$ 10^{-3} M	2,06	+0,48	38
$Mg(NO_3)_2$ 10^{-2} M	2,05	0	35,5
$Mg(NO_3)_2$ 10^{-1} M	2,06	+0,48	33
$Mg(NO_3)_2$ 1 M	2,04	−0,48	25
$Mg(NO_3)_2$ 3 M	2,07	+0,97	24

Eroarea s-a calculat prin raportarea volumului de echivalență obținut în prezența ionului străin la volumul de echivalență obținut în absența acestuia.

Din figura 6 precum și din datele din tabelul 4 se constată că o dată cu creșterea concentrației ionului Na^+ aflat în soluția de titrat are loc o semnificativă micșorare a variației de potențial în jurul punctului de echivalență. Se remarcă, că titrarea K^+ se poate face cu rezultate bune în prezența Na^+ de concentrație egală cu cea a K^+. Rezultatele obținute sînt în bună concordanță cu datele privind selectivitatea potasiu-sodiu (tabelul 2).

În cazul titrării potasiului alături de calciu s-au obținut rezultate bune pentru concentrația fondului de Ca^{2+} cuprinsă între 10^{-3}M și 1 M. După cum se vede din tabelul 4 atît saltul de potențial în jurul punctului de echivalență cît și eroarea determinărilor sînt puțin afectate de prezența ionului Ca^{2+}. Se poate afirma că determinarea ionului K^+ se face cu bune rezultate chiar și în prezența ionului Ca^{2+} aflat în concentrație de 100 de ori mai mare decît K^+.

Prezența ionului Mg^{2+} în concentrație 10^{-3}—10^{-1}M nu afectează răspunsul electrodului, chiar mărește variația de potențial în jurul punctului de echivalență cu cîțiva mV (tabel 4). În prezența Mg^{2+} de concentrație 1 M, respectiv 3 M se constată o micșorare a saltului de potențial în jurul punctului de echivalență (tabelul 4). Exactitatea determinărilor este bună, eroarea maximă fiind sub $\pm 1\%$. Este deci posibilă determinarea K^+ alături de Mg^{2+} aflat în concentrație de 300 de ori mai mare decît K^+.

Rezultatele obținute la determinarea K^+ alături de Ca^{2+}, respectiv de Mg^{2+} sînt în deplină concordanță cu selectivitate potasiu-calciu, respectiv potasiu-magneziu a electrodului de sticlă K^+-selectiv studiat (I.3) tabelul 2).

Concluzii

În urma studiului întreprins s-au elaborat o serie de electrozi de sticlă cation-sensibili de diferite compoziții, cărora le-au fost determinate atît caracteristicile fizice (rezistența electrică și mecanică), cît și cele funcționale (funcția electrodică, selectivitatea, viteza de răspuns), ajungîndu-se la următoarele concluzii.

Electrodul I.3 care conține Al_2O_3 posedă bune caracteristici și anume:

— rezistență electrică scăzută (sub 10 MΩ);
— stabilitate chimică și mecanică bună;
— viteza de răspuns mare (2—5 secunde);
— răspuns liniar cu panta de 56—57 mV, în intervalul de concentrația pentru K^+ 1M—10^{-4}M;
— selectivitate potasiu-sodiu, similară cu a celor prezentați în literatură precum și o înaltă selectivitate față de ionii Ca^{2+} și Mg^{2+}.

În privința electrodului II.2 în a cărui compoziție intră și V_2O_5 alături de Al_2O_3, deși caracteristicile funcționale ale acestuia sînt similare cu ale electrodului I.3., acesta nu posedă o suficientă stabilitate chimică.

Din studiul analitic întreprins se desprind următoarele:

— cea mai bună comportare (sensibilitate, reproductibilitate) o posedă electrodul I.3;
— titrarea ionului K^+ cu $Na[BPh_4]$ nu oferă o precizie satisfăcătoare;
— se obțin bune rezultate la titrarea potasiului cu $Ca[BPh_4]_2$ atît în lipsa cît și în prezența unor ioni străini (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}).

Datorită rezistenței electrice scăzute a electrozilor realizați precum și a vitezei mari de răspuns a acestora, electrozii pot fi cu ușurință adaptați la instrumentele de măsură ce se află în dotarea laboratoarelor de cercetare și uzinale.

În concluzie, electrozii de sticlă K^+-selectivi realizați își pot găsi numeroase aplicații analitice la determinarea K^+ atît prin potențiometrie directă cît și prin titrare potențiometrică, în analiza apelor, solului, îngrășămintelor, silicaților, etc.

Bibliografie

1. Nikolskii, B. P., Shults, M. M. și Peshehonova, N. V. Zhur. Fiz. Khim., **32**, 1958, p. 19.
2. Shults, M. M. și Beliustin, A. A., Vestnik. Leningrad Univ. nr. 4, 1962, p. 135.
3. Shults, M. M., Peshehonova, N. V., Pomanova, L. M. și Andrianova, A. A., Vestnik. Leningrad Univ., nr. 16, 1962, p. 108.
4. Shults, M. M. și Beliustin, A. A., Vestnik. Leningrad Univ. nr. 16, 1962, p. 116.
5. Shults, M. M., Peshehonova, N. V. și Shevnina, G. P., Vestnik Leningrad Univ., nr. 4, 1963, p. 120.
6. Nikolskii, B. P., Zhur. Fiz. Khim., **10**, 1937, p. 495.
7. Nikolskii, B. P., Zhur. Fiz. Khim., **10**, 1937, p. 513.
8. Nikolskii, B. P., Zhur. Fiz. Khim., **27**, 1953, p. 724.
9. Nikolskii, B. P. și Shults, M. M., Vestnik. Leningrad Univ, nr. 4, 1963, p. 73.
10. Nikolskii, B. P., Shults, M. M. și Beliustin, A. A., Vestnik. Leningrad. Univ., nr. 4, 1963, p. 86.
11. Shults, M. M., Vestnik Leningrad Univ., nr. 4, 1963, p. 174.
12. Eisenman, G., Biophys. J., **2**, 1962, p. 259.
13. Karreman, G. și Eisenman, G., Bull. Math. Biophys., **24**, 1962, p. 413.
14. Conti, F. și Eisenman, G., Biophys. J., **5**, 1965, p. 247.
15. Buck, R. P., Analyt. Chem., **45**, 1973, p. 654.
16. Geyer, R., Frank, H., Z. analyt. Chem., **179**, 1961, p. 99.
17. Srinivasan, K. și Rechnitz, G. A., Analyt. Chem., **41**. 1969, p. 1203.
18. Hahn, F. L. și Weiler, G., Z. analyt. Chem., **69**, 1926, p. 417.

◇ ◇ ◇ ◇

FLORIAN IONESCU
GEORGETA PENTEK
VALENTINA PĂUN
GHEORGHE STOIAN
ION MORTU

Determinarea ionului sulfat din aer. Contribuții la soluționarea interferențelor și la îmbunătățirea metodei de analiză cu clorură de bariu.

D.C. 543.42.062:546.226

The principles and classification of the analysis methods of sulphate ion mentioned in the relevant literature are pointed out. Their main characteristics as related to sensitivity and selectivity are presented. The negative interference of SO_2 in the determination of SO_4^{2-} by the barium chloranilate method is shown. The formation reaction of barium sulphate remains the most specific characteristic of the sulphate ion. The paper examines the possible interferences in the determination of sulphate ion by the barium chloride and presents the tests performed and the solutions found. The autooxidation in solution of the sulphite ion, eventually collected, is solved by using an absorption solution containing EDTA 0.01 M, pH = 12. The interference of the ions NO_2^- — SO_3^{2-} possibly coexisting in the solution is solved by formol addition. The sensitivity of the measurement of the formed barium sulphate suspension has been examined turbidimetrically and nephelometrically by the Spekol-ZV spectrophotometer.

Prezența ionului sulfat în aer se datorește atît emisiei din surse industriale diverse a trioxidului de sulf, a vaporilor de acid sulfuric, a sulfaților, cît și datorită oxidării bioxidului de sulf emis în cursul proceselor redox, determinate și favorizate de radiațiile ultraviolete, umiditate [1], oxizii de azot, amoniac [2], cationii metalici ai Fe, Cu, Mn [1], de temperatură etc. Se apreciază că viteza reacțiilor fotochimice de oxidare a SO_2 este de 0,1—0,2%/h, în radiația solară, dar poate crește la asocierea celorlalți factori [2]. Datorită higroscopicității trioxidului de sulf emis sau produs în aer, acesta trece sub formă de aerosoli fini de acid sulfuric. Se apreciază că aproximativ 90% din particulele aerosolilor întîlniți în atmosferă au diametrul cuprins între 0,1—1μ și că fracțiunea cu granulație sub 0,1μ (nuclei Aitken) conține majoritatea acidului sulfuric liber [3]. Densitatea medie a aerosolilor de acid sulfuric este de 1,5 $g.cm^{-3}$. Recoltarea și separarea aerosolilor de acid sulfuric, care se consideră a fi forma de dispersie a acestuia în atmosferă, se efectuează pe hîrtie de filtru, de tip Whatman nr. 1 [3], AFA-HA [4], pe membrană din fibre de sticlă [1], filtru de sticlă Gelman tip GA-8-6 [5, 6]. Separarea acidului sulfuric sub formă liberă se face prin distilare uscată, microdifuzie în cutie Petri la temperatura de 195—200°C, timp de 16—20 ore, cu captarea acidului degajat pe o peliculă de NaOH, depusă pe placa superioară a cutiei, (metoda Dubois-Monkman folosită în Canada) [1]. Separarea particulelor de praf și fum, care deranjează, se poate face în prealabil, pe domenii de granulație cu $\varnothing 1\mu$ și de 0,1—1μ, folosind un impactor în 2 trepte, de tip Aitken.

Manipularea filtrului și microdifuzia aerosolilor de acid sulfuric de pe filtru se execută în atmosferă uscată și lipsită de amoniac. Este posibilă o interacțiune a particulelor de acid cu amoniacul din aer chiar în timpul recoltării probei [3]; în timpul microdifuziei interacțiunea cu particulele de săruri poate elibera acizi cu p.f. mai redus. La temperaturi sub 400°C $(NH_4)_2SO_4$ se descompune degajînd NH_3 și H_2SO_4 [6]. La 400°C se produce carbonizarea filtrului organic avînd urmare reducerea H_2SO_4 la SO_2. Efectuarea unei analize chimice complexe a aerului, a conținutului de pulberi și compoziției chimice, totodată a unui test de reacție acido-bazică, pot da o imagine completă asupra raportului acizi liberi/săruri și, respectiv, asupra agresivității aerului poluat. Stabilirea fracțiunii libere a acizilor sulfuric și fosforic este necesară deoarece sărurile acestora nu sînt toxice (și nici agresive, la $pH = 7$). Metodele de determinare a H_2SO_4 liber din aer-titrimetrică, cu soluție $Na_2B_4O_7$ 0,01 N [1], pH-metrică, sau colorimetrică cu soluții de iodat și iodură de potasiu [4], au o selectivitate redusă, interferînd cationi care precipită cu JO_3^- și substanțe cu proprietăți redox față de sistemul de mai sus.

Determinarea chimică a ionului sulfat se bazează pe următoarele proprietăți ale acestuia:

— formarea de complecși greu disociabili cu cationi metalici ca Th^{+4}, Zr^+ urmată de descompunerea complecșilor formați de aceștia cu reactivi organici: alizarin S, eriocrom-cianină R [7], amaranth.

Interferă numeroși cationi și a: ioni, iar sensibilitatea este redusă.

— formarea unui complex colorat în galben cu vanadatul de amoniu [8]. Interferă ionul PO_4^{-3}.

— formarea de precipitate cu o serie de amine aromatice și fotometrarea nefelometrică a suspensiilor formate, sau absorbțiometrică indirectă (în ultraviolet sau în domeniul vizibil), a aminelor în exces, după separarea lor prealabilă. Dintre aminele mai importante menționăm: benzidina [9, 10] 4-amino-4′-clorodifenil (C.A.D.) [10]; 4,4′-diaminotolan [10]; 2-aminoperimidina [11, 12].

La întrebuințarea ultimei, prin măsurarea nefelometrică se poate determina concentrația SO_4^{2-} în soluție, în domeniul 0—4 p.p.m. Interferă, însă, numeroși anioni: PO_4^{3-}, SO_3^{2-}, F^-, NO_3^-, silicat, fluosilicat [11, 12].

— formarea precipitatului de $PbSO_4$, avînd $P_{s18°C} = 0,87 \cdot 10^{-10}$ [13].

Selectivitatea este redusă, interferînd ionii: PO_4^{3-}, cu $P_{s25°C}$ la $Pb_3(PO_4)_2 = 1,5 \cdot 10^{-32}$; F^-, cu $P_{s18°C}$ la $PbF_2 = 3,2 \cdot 10^{-8}$.

Stabilitatea suspensiei în apă este foarte bună, datorită hidrofiliei suspensiei coloidale formate.

— formarea precipitatului de $BaSO_4$, cu $P_s = 0,87 \cdot 10^{-10}$.

Reacția este specifică la pH suficient de acid, înlăturîndu-se interferența ionilor: CO_3^{2-}, cu $P_{s18°C}$ $BaCO_3 = 7 \cdot 10^{-9}$; F^-, cu $P_{s18°C}$ $BaF_2 = 1,7 \cdot 10^{-6}$; HPO_4^{2-} $S_{BaHPO_4} = 0,01$g/100 ml).

Măsurarea concentrației SO_4^{2-} se poate face direct, turbidimetric sau nefelometric, sau indirect, prin măsurarea excesului concentrației de Ba^{2+} — flamfotometric [10, 14], prin spectroscopie de emisie, determinîndu-se intensitatea liniei de emisie a Ba^{2+}, de la λ 553,55 nm, în flacără de oxid nitros-acetilenă [15], în domeniul de concentrație a SO_4^{2-} de 1,0—10 p.p.m. K^+ și PO_4^{3-} în cantități mai mari în probă produc interferențe (care se pot c recta). Borden și Mc Cornick determină SO_4^{2-} în domeniul 0—150 p.p.m, indirect, măsurînd absorbția atomică produsă de Ba [16]. Ultimele două tehnici menționate mai sus par a fi cele mai corespunzătoare pînă în prezent, sub toate aspectele.

O interferență importantă la determinarea SO_4^{2-} este produsă de SO_2, care datorită solubilității mari în apă, (40 vol./l vol. apă) este reținut, suferind procesul de autooxidare cu O_2 dizolvat în soluția apoasă (E_0 al O_2 în soluții apoase de diferite pH-uri, sînt de 0,401 — 1,229V, fiind oxidant al H_2SO_3; E_0 = 0,17 V la sistemul: $H_2SO_3 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e$).

Reacția de oxidare: $2SO_3^{2-} + O_2 = 2SO_4^{2-}$ se desfășoară după un mecanism înlănțuit (H. L. Bäckstrom, 1927), astfel [17]: radicalii ionici ai SO_3^{2-} acceptă un oxigen, transformîndu-se în radicalul ionic al acidului lui H. Caro: $SO_3^{2-} + O_2 = SO_5^{2-}$. Acesta acceptă un atom de H de la ionul sulfit acid: $O_3SOO^{2-} + HSO_3^- = O_3SOOH^- + SO_3^{2-}$. Apoi are loc oxidarea sulfitului printr-o reacție de dublu schimb: $O_3SOOH^- + SO_3^{2-} = SO_4^{2-} + HOSO_3^-$. Acțiunea catalitică a sărurilor metalice constă, probabil, în transferul unui electron: $Fe^{3+} + SO_3^{2-} = Fe^{2+} + SO_3^-$.

Oxigenul poate reoxida fierul bivalent și, procesul reîncepe, mecanismul implicînd formarea de radicali ionici. 20 μg SO_2 sînt oxidați, la aerare, de către 5 μg Fe în 10 minute, iar de către 10 μg Fe, în 5 minute [18]. Prin complexarea fierului se poate asigura o conservare bună a soluțiilor apoase de sulfit [17, 18]. Constantele de nestabilitate ale complecșilor Fe — EDTA (K_1 și K_2) sînt de $6{,}3 \cdot 10^{-17}$ și, respectiv $-7{,}9 \cdot 10^{-26}$.

Soluțiile 1 mM de sulfit de sodiu în prezența EDTA 1 mM pot fi conservate bine timp de 2 săptămîni. După acest interval, proporția autooxidată este de 5%, iar după 3 săptămîni este de circa 10%, după 4 săptămîni de 15% [19]. Autorii japonezi recomandă folosirea NTA sare sodică în concentrații de 5—50 p.p.m., a *p*-fenilendiaminei și a *p*-aminofenolului în proporții de 5—300 p.p.m. și, respectiv, 5—50 p.p.m. [20]. Glicerolul în proporție de aproximativ 5% este recomandat ca dînd rezultate satisfăcătoare la conservarea soluțiilor de sulfit, probabil prin fixarea ionilor metalici care catalizează oxidarea SO_3^{2-} [21]. Acțiunea inhibitoare a alcoolilor, în general, se bazează pe captarea unuia din propagatorii lanțului de oxidare a SO_3^{2-}. Faptul este confirmat de oxidarea alcoolilor la aldehidă [17]. Izopropanolul în soluție apoasă 80% este recomandat de autori ca soluție de captare, care împiedică oxidarea SO_2^{3-} [22]. Tetraclormercuriatul de sodiu a fost indicat de către Zurlo în 1962 ca antioxidant al SO_2 la determinarea SO_4^{2-}.

Metoda recomandă recoltarea probelor de aer printr-o coloană de absorbție, în prezența tetraclormercuriatul de sodiu [7]. Ionii de Mn și Cr oxidează stoechiometric SO_3^{2-} [18].

Formarea precipitatului de $BaSO_4$ stă la baza multor metode care folosesc săruri de Ba^{2+}, cu anioni ce pot fi analizați prin reacții și tehnici mai sensibile.

Astfel: $Ba(IO_3)_2$ prin reacție cu SO_4^{2-}, în prezența acidului acetic, pune în libertate IO_3^-, care produce I_3^- (în reacție cu I^-, (în mediu de N,N-dimetilformamidă-acetonitril) fotometrabil la λ 405 nm. Interferă numeroși cationi și anioni ca: CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, NO_2^-, $H_2PO_4^-$, F^-, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, etc. [23]. Concentrația SO_4^{2-} se poate determina și prin trecerea soluției de SO_4^{2-} printr-o coloană de $Ba(I^{131}O_3)_2 \cdot H_2O$ și măsurarea radioactivității filtratului [24].

Rodizonatul de bariu [9] este recomandat pentru decelarea SO_4^{2-} pe hîrtie sau pe sticlă de ceas (sensibilitatea este de 5 μg SO_4^{2-}, limita de diluție 1:10.000). Metoda este aplicată și cantitativ, fiind foarte sensibilă, dar nereproductibilă, impunînd multe precauții [25].

Cloranilatul bariu, introdus în analiză SO_4^{2-} din aer de către Barney și Bertolacini, în 1957 [26]. Acidul cloranilic eliberat în reacția cu SO_4^{2-}, la pH = 4,0 (creat de amestecul tampon de ftalat 0,05 M) — are un maximum de absorbție în ultraviolet la λ 332 nm și unul în domeniul vizibil, la λ 530 nm. Liniaritatea extincțiilor se menține în domeniul de concentrații de 2—400 p.p.m. SO_4^{2-}.

Unii anioni pot interfera prin formarea de combinații insolubile cu $Ba^{2+} \cdot Cl^-$, NO_3^-, HCO_3^-, PO_4^{3-} nu deranjează determinarea pînă la concentrația de 100 p.p.m.; NO_3^- la concentrația de 2500 p.p.m. modifică absorbanța unei probe martor echivalînd cu 0,3 p.p.m. SO_4^{2-} (prin fotometrare la λ 332 nm) [27]; PO_4^{3-} în cantitate de 1 000 μg modifică absorbanța echivalînd cu 5 μg SO_4^{2-} (prin fotometrarea la λ 327 nm [28].

Anumiți cationi interferă prin formare de cloranilați insolubili. Al^{3+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+} precipită complet acidul cloranilic. La determinarea a 250 μg SO_4^{2-}, erorile produse de 250 μg Cu^{2+} și Zn^{2+} sînt, respectiv, de 92% și 96% [29].

Îndepărtarea cationilor metalici se face cu ajutorul unei coloane cu h = 15 cm. și ∅ 1,5 cm, formată dintr-o rășină schimbătoare de ioni Dowex 50×8,20—50 mesh, forma H^+ [26, 27].

$BaCrO_4$ (în ușor exces) precipită ionul SO_4^{2-} în mediul de acid clorhidric. După neutralizarea soluției, cu soluție de amoniac, se separă precipitatul prin centrifugare și se măsoară radioactivitatea cu un detector tip puț, de NaI(Tl) [24].

Reducerea SO_4^{2-} la S^{2-} — de către Sn^{2+} în mediu de H_3PO_4 conc.; de către Ti^{3+} (în soluție de H_3PO_4); de HI în prezența H_3PO_4 (22); H în stare născîndă; K metalic (10). S^{2-} se determină prin reacția de formare a albastrului de metilen.

Descompunerea formiatului de sodiu, impregnat pe o coloană din granule de piatră ponce, la 120°C, separarea CO format pe o coloană gaz-cromatografică de sită moleculară 5 A și Polypac A 75, urmată de măsurarea cantității CO, cu un detector adecvat. Metoda a fost aplicată la analize tehnologice, în domeniul 1—10% SO_3 [30].

Partea experimentală

Am reprodus tehnica de analiză cu cloranilat de bariu, fotometrînd, atît în domeniul vizibil, la λ = 530 nm, cît și în ultraviolet, la λ = 332 nm, acidul cloranilic eliberat [26, 27]. Din compararea curbelor de etalonare se constată că sensibilitatea măsurătorilor de extincție în ultraviolet, pe lungime de strat de 1 cm (la spectrofotometrul Beckman DU-2) este de 4 ori mai mare ca în domeniul vizibil (la spectrofotometrul Spekol-ZV), fiind apropiată de sensibilitatea metodei cu $BaCl_2$, la fotometrarea turbidimetrică pe lungime de strat de 5,0 cm. Liniaritatea extincțiilor se menține bine în domeniul 0—200 μg SO_4^{2-}. Pe lîngă interferențele prezentate mai sus, menționate în literatură, am constatat că SO_3^{2-}, în cantități de 500μg interferă negativ, diminuînd colorația soluției, prin reducerea la leucoderivat a structurii chinonice a acidului cloranilic. Deoarece metodele chimice menționate mai sus nu sînt corespunzătoare sub aspectul selectivității, am procedat la examinarea posibilităților de îmbunătățire a metodei cu clorură de bariu.

Am efectuat o curbă de etalonare pentru SO_4^{2-} în domeniul 0—100 μg (cu o soluție etalon de SO_3^{2-} și apă distilată pînă la 10 ml; HCl 2 N 1 ml; glicerol-etanol 1:4 5 ml; $BaCl_2$ sol. 10% 2 ml). Toți reactivii și apa distilată trebuie filtrați prin creuzet filtrant *G*-4. (Pentru separarea impurităților mecanice din soluția de captare conținînd proba, aceasta se centrifughează timp de 5 minute la 5 000 turații, supernatantul transvazîndu-se cu o pipetă sau cu o seringă de sticlă sau de plastic, prelungită cu un tub îngust de sticlă sau plastic). După 40 minute, timp necesar definitivării reacției de precipitare, am agitat ușor prin răsturnarea eprubetei astupată cu dop de cauciuc și am fotometrat la spectrofotometrul Spekol-ZV, atît turbidimetric la λ=500 nm, cu dispozitivul EK-5, pe cuvă cu d = 5,0 cm, cît și cu dispozitivul EK—Mi, pe tuburi cu d = 20 cm. Sensibilitatea măsurării nefelometrice, cu dispozitivul TK, a aceluiași aparat, este comparabilă cu cea a măsurării turbidimetrice, pe lungime de strat de 20,0 cm. Măsurările nefelometrice se fac pe scala transmisiei; aparatul se reglează pe zero, față de aer (fiind mai curat și stabil, în privința impurităților mecanice); amplificarea electronică se stabilește astfel încît transmitanța etalonului 100 μg să se extindă pînă la gradația 100 a scalei, iar a sticlei etalon, de preferat, să fie în treimea medie sau superioară. Adăugarea unei soluții de polivinilpirolidonă 5%, în proporție de 1,5 ml la etaloane, nu a prezentat un avantaj sesizabil asupra stabilității suspensiei.

Am efectuat încercări de soluționare a interferenței create de autooxidarea SO_3^{2-}, captat destul de frecvent odată cu SO_4^{2-}, astfel: dezaerarea apei distilate și crearea unei atmosfere de azot deasupra soluției de sulfit, nu asigură conservarea acesteia. Recoltarea probelor de SO_4^{2-} în apă distilată [31] sau în soluție de NaOH 0,01 N [13] fără adăugare de conservanți este neadecvată în cazul prezenței SO_2 în aer. La dizolvarea SO_2 în soluții apoase de EDTA 10^{-3} — 10^{-2}M se evită fenomenul de autooxidare pentru mai mult timp, funcție de concentrația sulfitului și a EDTA. Rezultatele experimentărilor privind conservarea SO_3^{2-} în soluții alcaline de EDTA 0,01 M sînt prezentate în figura 1. Soluțiile de sulfit, în prezența EDTA, sînt stabile la aerare [19], fapt

confirmat şi de încercările noastre la debite de 5—25 l/min. (la volume de aer de 500—800 l).

p-Aminofenolul nu are o eficienţă netă privind conservarea SO_3^{2-}. Astfel, la 30 minute de la prepararea soluţiei de sulfit de sodiu 0,05% în prezenţa *p*-aminofenolului 50 p.p.m., se produce o autooxidare în proporţie de circa 4%, la *p*H neutru, iar la *p*H = 12,0 — în proporţie de circa 24%. ($E_{0\ H_2SO_3}$ = = + 0,17 V la pH=7, iar în mediul alcalin = −0,93 V) [32].

Am examinat conservabilitatea unei soluţii 30% glicerol-apă distilată, avînd o concentraţie de 250μg SO_3^{2-}/ml. SO_3^{2-} suferă o autooxidare imediat după preparare, în proporţie de circa 1,06%, iar după 2 zile, de 5,2%. Am urmărit, apoi, conservarea în soluţie de izopropanol 80% şi, separat, în soluţie de tetraclormercuriat de sodiu. Rezultatele sînt prezentate în figurile 2 şi 3.

Adăugarea unei cantităţi de 200 μg Fe^{3+} produce o oxidare a SO_3^{2-} în soluţie de izopropanol 80% (800 μg/10 ml) în proporţie de circa 15%, în intervalul de 40 minute (de developare a probei prelucrate.) Asupra unei soluţii apoase de SO_3^{2-}, în prezenţa EDTA 0,01 M, la *p*H = 12,0, aceeaşi cantitate de Fe^{3+} nu are o influenţă sesizabilă. Am examinat comportarea unor oxidanţi, prezenţi de obicei în atmosferă. Astfel, NO_3^- în cantităţi de 5000 μg, produce o oxidare neînsemnată, de circa 0,7% asupra sulfitului dintr-o soluţie apoasă 0,05%, în prezenţa EDTA 0,01 M. În schimb, NO_2^- în cantităţi de ordinul μg, acţionează ca oxidant asupra SO_3^{2-} (în mediul acid creat la prelucrarea probelor), în soluţie de EDTA 0,01 M (fig. 4), în soluţie de tetraclormercuriat (fig. 3) şi în soluţie de izopropanol (fig. 5). Experimentările noastre au arătat că în soluţia EDTA, la *p*H 12,0, acţiunea oxidantă nu se manifestă nici după un interval de 5 zile. Reacţia de oxidare se produce în momentul acidulării probei, la prelucrarea acesteia (E_0 = + 1,29 V, la sistemul: $2HNO_2 + H^+ + 4e = N_2O +$ + $3H_2O$; la sistemul: $2HNO_2 + 6H^+ + 6e = N_2 + 4H_2O$, E_0 = + 1,44 V, iar la sistemeul: $H_2SO_3 + H_2O = SO_4^{2-} +$ + $4H^+ + 2e$ E_0 = + 0,17 V) [32].

Pentru distrugerea NO_2^- interferent, am experimentat următorii reactivi: uree, soluţie 5%, la *p*H=7—cu rezultate nesatisfăcătoare; hidrazină soluţie 5% şi azidă sodică, soluţie 5%, la

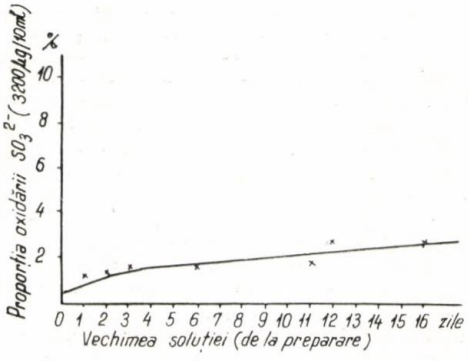


Fig. 1. Autooxidarea SO_3^{2-} în soluţie absorbantă de NaOH, cu EDTA 0,01 M (*p*H = 12,0).

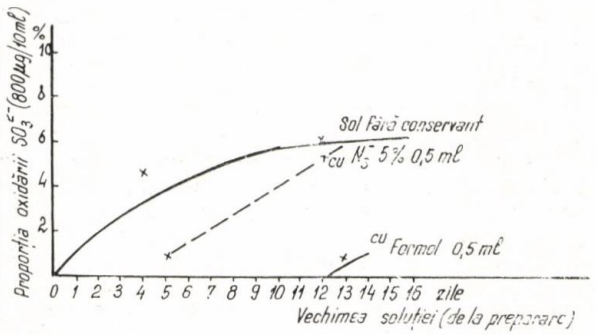


Fig. 2. Autooxidarea SO_3^{2-} în soluţie de izopropanol 80%.

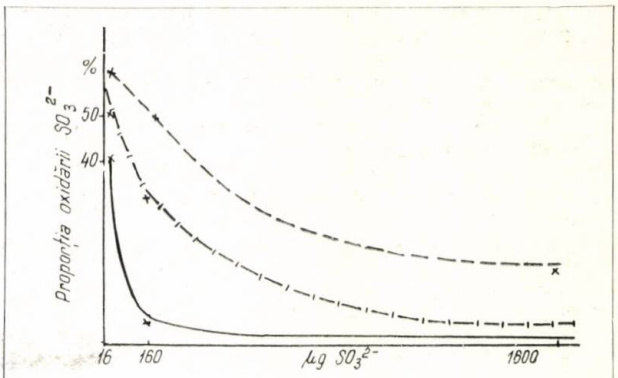


Fig. 3. Oxidarea SO_3^{2-} în soluţie de tetraclormercuriat de sodiu (la determinarea SO_4^{2-} turbidimetric cu $BaCl_2$) — La 30 min. de la prepararea soluţiilor):
——— autooxidare; — — — oxidare de către NO_2^-; — ! — ! — oxidare de către NO_2^- în prezenţa hidrazinei, la *p*H = 0,5.

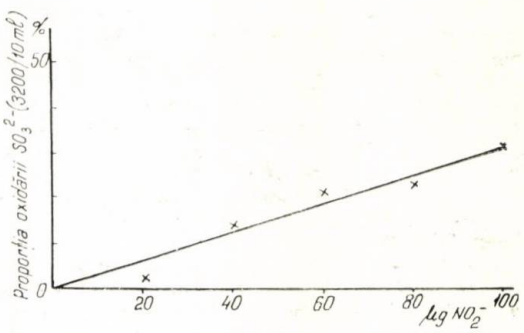


Fig. 4. Oxidarea SO_3^{2-} de către NO_2^- în soluţie absorbantă de EDTA 0,01 M — la determinare SO_4^{2-} cu $BaCl_2$

diferite *p*H-uri (cel optim fiind 0,5). Soluţionarea acestei interferenţe a fost urmărită şi în prezenţa tetraclormercuriatului de sodiu (fig. 3). Adăugarea soluţiei de hidrazină neutralizată la *p*H 7, s-a făcut după o prealabilă acidulare a soluţiei de tetraclormercuriat. În mediul neutru sau uşor bazic, hidrazina produce o opalescenţă albă, insolubilă în HCl soluţie (probabil $HgCl(HN-NH_2)$. Reacţia de distrugere a NO_2^- este următoarea:

$$NO_2^- + N_2H_5^+ = H_2O + N_2O + NH_3$$

În mediul acid se produce un compus intermediar, care prin rearanjare intramoleculară formează acid azothidric. Acesta poate reacţiona ulterior cu acidul azotos: $H_2N-NH_2 + HNO_2 = H_2N-N=NOH + H_2O = NH_3 + H_2O; HN_3 + HNO_2 =$ = $N_2 + N_2O + H_2O$ (17). În aceste condiţii, proporţia SO_2 oxidată de către NO_2^- (100 μg) este de circa 3% (la concentraţie de SO_3^- 3200 μg/10 ml, faţă de 30%, fără protecţia hidrazinei (fig. 4).

Formaldehida adăugată sub formă de formol 35% în cantitate de 0,5 ml elimină interferenţa NO_2^- prezent în cantităţi pînă la 1000 μg—atît în soluţie apoasă de EDTA, cît şi în soluţie de izopropanol 80% (fig. 6 şi 7).

Reacţia redox formaldehidă — NO_2^- este rapidă în mediul acid şi nu necesită o ajustare exactă de *p*H. Formaldehida inhibă şi procesul de autooxidare. Astfel, în soluţie de SO_3^{2-} (3200 μg/10 ml), în prezenţa EDTA 0,01 M, după 13 zile, proporţia autooxidării a fost de 0,2% — în cazul adăugării azidei sodice (soluţie 5%, 0,3 ml) de 4%, iar la adăugarea hidrazinei în aceeaşi cantitate, proporţia autooxidării a atins 23%. Formaldehida adăugată în proporţia de mai sus nu afectează conţinutul de sulfat din soluţie (în intervalul de 7 zile urmărit).

Într-o încăpere cu degajări de aerosoli de acid sulfuric am experimentat diferite tipuri de vase şi debite de recoltare, pentru găsirea condiţiilor optime de captare (astfel; microîmpingere cu dop rodat, indigene, cu tubul central efilat

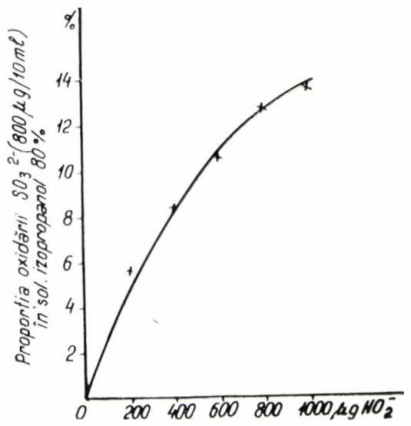


Fig. 5. Oxidarea SO_3^{2-} de către NO_2^- în soluție de izopropanol 80%.

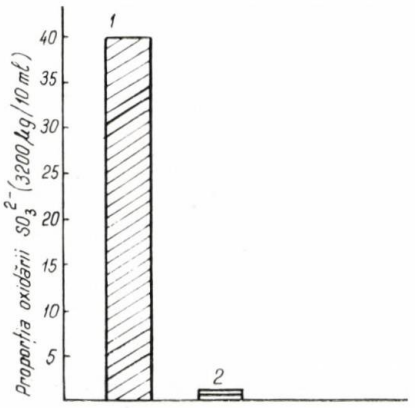


Fig. 6. Eliminarea interferenței sistemului $NO_2^- - SO_3^{2-}$ la determinarea SO_4^{2-} în soluție EDTA 0,01 M. (NO_2^- = 1000 µg):

1 — interferența sistemului $NO_2^- - SO_3^{2-}$; *2* — eliminarea interferenței prin adăugarea a 0,5 ml formol.

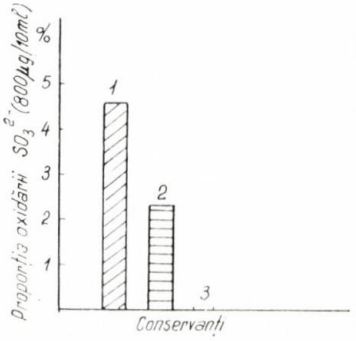


Fig. 7. Eliminarea interferenței sistemului $NO_2^- - SO_3^{2-}$ la determinarea SO_4^{2-} în soluție de izopropanol 80% (NO_2^- = 100 µg):

1 — interferența sistemului $NO_2^- - SO_3^{2-}$; *2* — interferența acestuia, în prezența azidei sodice; *3* — eliminarea interferenței prin adăugarea a 0,5 ml formol.

diferit; altele avînd fixate un tub de plastic perforat cu ace de seringă nr. 18—22, în capătul tubului central). Rezultatele cele mai bune, însă, le-am obținut cu vase confecționate în atelierul unității (dimensiuni: h = 215 mm; ∅ = 26 mm; tubul central, cu ∅ = 7 mm, efilat la capătul inferior, la un ∅ = 4 mm, grosimea sticlei = 1,5 mm; vasul este fără dop, fiind închis la capăt). Prin tatonare, am găsit că adăugarea a 0,5 ml de *n*-butanol la soluția absorbantă (conținînd EDTA 0,01 M, NaOH 1N 30 ml și apă distilată la 1000 ml, *p*H = 12) produce o spumare bună, favorabilă absorbției gazelor și vaporilor [33]. Proporția de *n*-butanol, ce se adaugă, se ajustează după tipul vasului de recoltare, secțiunea tubului central la vîrf sau diametrul porilor, debitul de recoltare, înălțimea vasului și a soluției. Recoltînd mai multe perechi de probe, concomitent din același loc, la debite diferite (fiecare probă captîndu-se în două vase inseriate) am găsit randamente bune de captare la debite de 3 și 4 l/minut, pentru concentrații de acid sulfuric în aer, de 1,0—2,0 mg/m³ și, respectiv, 0—1,0 mg/m³ (repartiția cantității de SO_4^{2-} captată fiind: de 82—100%, la primul vas al perechii, pentru vasele confecționate și, respectiv, 60—86% la microimpingerele indigene).

Vasele de captare cu frită produc o dispersie mecanică mai bună a aerului, asigurînd o chemosorbție superioară.

Concluzii

S-au trecut în revistă principiile metodelor de determinare a ionului sulfat și a acidului din aer, menționate în literatură, fiind examinate sub aspectul sensibilității și selectivității.

S-a relevat interferența negativă a SO_2 la determinarea ionului sulfat prin metoda cu cloranilat de bariu. De asemenea au fost analizate posibilitățile de îmbunătățire a metodei cu clorură de bariu. Soluția de captare prezentată previne autooxidarea în momentul recoltării aerului și are un randament bun de absorbție a ionului sulfat.

Pentru păstrarea mai îndelungată și pentru prevenirea acțiunii oxidanților asupra SO_3^{2-}, eventual captat, se adaugă o cantitate de 0,5 ml formol, la prelucrarea probelor, înainte de acidulare cu HCl.

În cazul prezenței unei cantități mai mari de NO_2^- în probă, determinîndu-se conținutul acestuia cu un reactiv de diazotare-cuplare, se recalculează volumul necesar de formol.

Bibliografie

1. Chovin, P., Phisicochimie et phisiopathologie des poluants atmosferique, cap. 4.7. 1972.
2. Mc. Kay, H. A., Chemistry and Industry, august, 1969, p. 1162—1165.
3. Junge, C. și Schleich, G., Atmospheric Environment, Pergamon Press, **5**, 1971, p. 165.
4. Panin, K. P., Ghighiena i Sanitaria, 7, 1973, p. 70.
5. Carcassoni, B., Ravasio, M. și Zilo Grandi, F., Med. Lavoro, **64**, 1973, p. 1.
6. Scaringelli, F. P. și Rehme, K. A., Anal. Chem., **41**, nr. 6, 1969, p. 707.
7. * * * Methodes de messure de la pollution atmospherique, editat de Organizația de Cooperare și Dezvoltare Economică, Paris, 1964.
8. Bavika, L. L. și Sikarenko, L. S., Chem. Abs. **75**, nr. 26, 1971, nr. 154.691 m.
9. Capkeviciene, E., Ghighiena i Sanitaria, **35**, nr. 9, 1970, p. 57.
10. Kolthoff, I. M. și Elvingh, I., Treatease on analytical chemistry, Ed. Interscience, publ. N.Y., New-York, Londra, 1961, partea II, 7, p. 102.
11. Stephen, W. I., Analytica Chimica Acta, 1970, nr. 50, p. 413.
12. Jones, Ph. A. și Stephen, Analyt. Chim. Acta, **64**, 1973, p. 85.
13. Ionescu, I. și Zielinski, M., Metode de determinare a poluanților din aer, Ed. Ministerului Sănătății, RSR, 1972, **I**, p. 34.
14. Popa, Gr. și Moldoveanu, S., Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed. tehnică, 1969, p. 240.
15. Forbes, E. A., Analyst, **98**, nr. 1168, 1973, p. 506.
16. Fishman, M. J. și Erdmann, D. E., Anal. Chem. **43**, nr. 5, 1971, p. 366.
17. Negoiu, D., Tratat de chimie anorganică, Ed. tehnică, București, 1972, **I**, p. 1017.
18. Zurlo, N. și Griffini, A. M., Medicina del Lavoro, **53**, nr. 5, 1962, p. 330.
19. Humphrey, R. E., Meborne, H. W. și Hinze, W., Anal. Chem. **42**, nr. 7, 1970, p. 698.
20. Morita, T., Chem. Abstr. **78**, nr. 14, 1973, nr. 88,349q.
21. Urone, P. și Boggs, W. E., Anal. Chem. **32**, 1951, p. 1517.
22. Charlot, C., Les Methodes de la chimie analytique. Analise quantitative minerale, Ed. Masson, Paris, 1961, p. 917.
23. Klockow, D. și Rönicke, G., Atm. Environ. Pergamon. Press., R.F.G., **7**, 1973, p. 163.
24. Nâșcuțiu, T., Metode radiochimice de analiză, Ed. Academiei R.S.R., 1973, p. 258.
25. Pentek, G., Determinarea ionului sulfat în atmosferă. Ref. prezentat la curs de perfecționare, Univ. București, 1973.
26. Barney, I. E. și Bertolacini, R. J., Anal. Chem. **29**, 1957, p. 1187.
27. Bertolacini, R. J. și Barney, J. E., Anal. Chem., **30**, nr. 2, 1958, p. 202.
28. Stoffyn, P. și Keane, W., Anal. Chem., **36**, nr. 2, 1964, p. 397.
29. Bertolacini, R. J., și Barney, J. E., Anal. Chem., **29**, nr. 2, 1957, p. 281.
30. Nebbia, L. și Bellotti, V., La Chimica e L'Industria, **52**, nr. 2, 1970, p. 158.
31. Grigorescu, I., Metode de determinare a contaminanților atmosferici, Ed. MICh. — C.D.I.P.Ch., 1968, p. 49.
32. Lurie, Iu. Iu., Îndreptar de chimie analitică, Ed. tehnică, București, 1970, p. 261.
33. Leithe, W., Chemiker Zeitung, R.F.G. **95**, nr. 10, 1971, p. 452.

* * *

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Problema petroproteinelor continuă să fie acută

Este cunoscut faptul că una dintre cele mai vechi instalații de obținere a proteinelor prin biosinteză aparține societății British Petroleum și este amplasată la Laverra în Franța. Această instalație, care dispune de o capacitate de producție de 16 000 t/an, va fi extinsă în cursul acestui an la 27 000 t/an. Ea folosește ca materie primă motorina.

Aceeași companie a pus la punct și un procedeu de obținere a proteinelor pornind de la *n*-parafine, care este experimentat într-o instalație cu o capacitate de producție de, 4 000 t/an, amplasată la Grangemouth în Scoția. Datorită faptului că pe de o parte în acest procedeu hidrocarburile folosite sînt consumate integral de către microorganisme și nu apar probleme de desfacere în legătură cu hidrocarburile neasimilate, iar pe de altă parte, în masa proteică rămîn adsorbite cantități mai mici de hidrocarburi aromatice sau de compuși heterocicli toxici pentru animale, acest procedeu a fost oferit, în vederea folosirii într-o instalație ce se va construi, în Sardinia cu o capacitate de 100000 t/an proteine, iar mai recent, a fost oferit în Venezuela, pentru o instalație cu o capacitate similară. Produsele realizate prin cele două procedee de către concernul British Petroleum sînt destinate furajării animalelor și sînt comercializate sub denumirea de Toprina. În ultimul timp, au fost inițiate ample cercetări privind efectele biologice secundare pe care petroproteinele le pot provoca animalelor, și ca urmare a testării acestor produse în ceea ce privește conținutul lor în substanțe cancerigene o serie de dezvoltări au fost oprite în Japonia și în alte țări. Într-o notă apărută în revista britanică Nitrogen din decembrie 1974, se subliniază faptul că societățile japoneze au și creat posibilitatea trecerii producției de proteine pe hidrați de carbon sau pe alcooli, din care nu se pot antrena substanțe cancerigene. Astfel, compania Sumitomo Chemical a colaborat cu compania britanică ICI pentru punerea la punct a unui procedeu pe bază de metanol. Compania Mitsubishi Gas Chemical și-a dezvoltat un procedeu propriu similar, în vederea realizării unei instalații industriale de mare capacitate, iar compania Mitsubishi Petrochemical a pus la punct un procedeu care folosește ca materie primă etanolul. La aceste orientări noi mai trebuie adăugate și rezultatele cercetărilor date publicității la sfîrșitul anului trecut de către compania Shell din Anglia, care a făcut cunoscut faptul că conversia directă a gazului metan în proteine, folosind culturi de bacterii, a decurs cu succes într-o instalație-pilot de fermentație continuă. De asemenea, compania face cunoscut că s-au încheiat probele legate de valoarea nutritivă și de toxicitate a proteinelor obținute și s-a determinat și eficiența economică a fabricației acestora pe scară industrială. În prezent, se preconizează construirea în Olanda a unei instalații semiindustriale, care să permită experimentarea de lungă durată, din punct de vedere nutritiv și toxicologic, prin furajarea unor loturi mari de păsări, porci, bovine și pești. În măsura în care aceste teste se vor dovedi pozitive, compania preconizează realizarea unei instalații industriale cu o capacitate de producție de 100 000 t/an, cu termen de punere în funcțiune în anul 1980. Produsul rezultat din metan prin procedeul Shell are un conținut în proteine brute de 75% și o valoare nutritivă, exprimată prin spectrul de aminoacizi, foarte apropiată de cea a făinii de pește de cea mai bună calitate. Ea se caracterizează, de asemenea, printr-un procent ridicat de tioaminoacizi. De aceea, autorii afirmă că produsul poate fi folosit la furajare în aceleași proporții ca și făina de pește sau ca făina de soia, căreia i s-a adăugat metionină. Se estimează ca o instalație industrială de 100 000 t/an pornind de la metan este comparabilă, din punctul de vedere ale investițiilor, cu aceea care folosește alte materii prime ca mediu de fermentație. Noul procedeu oferă avantajul că este stabil și are un mare randament. Una dintre particularitățile lui constă în faptul că fermentația are loc la temperatura de 42°C, fapt ce ușurează eliminarea căldurii în procesele de fermentație industriale continue.

Dezvoltarea culturilor bacteriene se realizează prin trecerea unui amestec de metan și de aer printr-o soluție apoasă conținînd amoniac, fosfați și alte minerale în cantități mici, precum și bacterii. În aceste condiții se obține în suspensie o masă bacteriană, în proporție de 2—3%, care se separă prin centrifugare. Soluția apoasă este reintrodusă în circuitul fermentatorului, iar masa bacteriană este uscată și adusă la forma de pulbere.

Cercetările inițiale axate pe dezvoltarea culturilor de bacterii folosind ca sursă de carbon gazul metan au început încă din anul 1965, o activitate intensă fiind desfășurată, însă din anul 1970, cînd a fost pus în funcțiune laboratorul de fermentație de la Sittingbowne-Kent. Primele rezultate pozitive au fost obținute prin dezvoltarea unui amestec de microorganisme folosind ca mediu de cultură metanolul. Experiența acumulată a fost apoi orientată spre realizarea pe cale microbiologică a metanolului din metan. În cercetările anterioare se foloseau monoculturi, ale căror randamente în biomasă, pe unitatea de volum de fermentator și pe unitatea de timp, erau reduse. Prin folosirea amestecului de microorganisme, randamentele obținute de Compania Shell sînt mult mai bune. O tonă de masă proteică necesită numai 1,25—1,35 t metan, în timp ce o tonă de masă proteică folosind ca mediu nutritiv metanolul necesită 2 t din această materie, care la rîndul ei rezultă din 1,5 t metan. Dacă nu s-ar fi obținut un randament biomasă/metan atît de bun, noul procedeu nu ar fi fost competitiv, întrucît costurile de fermentație într-un reactor cu două faze gaz-lichid, consumul mare de oxigen (de circa 2 ori mai mare decît în cazul *n*-parafinelor), de 2 ori mai mare decît în cazul metanolului și de circa 5 ori mai mare decît în cazul melasei, precum și necesitățile prelucrării unei cantități mari de căldură în prima fază de oxidare duc la costuri relativ ridicate. Ultima fază de fabricație în acest procedeu, și anume separarea biomasei, prezintă o simplitate și o eficiență economică mult superioare separării biomasei obținute din *n*-parafine.

Un studiu efectuat de UNIDO anul trecut cu privire la prețul de cost al tonei de proteine, exprimat în dolari, folosind prețul țițeiului dinaintea lunii octombrie 1973, duce la următoarele valori comparative:

— proteine din melasă	90—150 $/t
— proteine din *n*-parafine	84—116 $/t
— proteine din motorină	54— 91 $/t
— proteine din etanol	78—136 $/t
— proteine din metan	45— 92 $/t

Din comparația acestor cifre rezultă clar că și înainte de majorarea prețului țițeiului proteinele din gaz metan erau cele mai ieftine. La nivelul actual al prețurilor, proteinele din gaz metan ating un preț de cost de circa 100 $/t, preț ce revine sub cel al proteinelor din *n*-parafine. Din punct de vedere calitativ, conținutul în aminoacizi al proteinelor din metan este similar cu cel al proteinelor din metanol, cu deosebirea că conținutul în tioaminoacizi, respectiv în metionină și cistină, este mai ridicat, apropiind compoziția proteinelor din metan de cea a proteinelor din făină de pește.

În măsura în care experimentarea pe scară mare a proteinelor din gaz metan va confirma în următorii doi-trei ani lipsa totală de toxicitate a acestora și valoarea nutritivă scontată, ele vor deveni cea mai ieftină sursă de aminoacizi pentru furajarea animalelor și a păsărilor.

Aspecte economice privind combaterea poluării în industria chimică

Deși, din punct de vedere cantitativ, industria chimică nu ocupă primul loc printre marii producători de agenți poluanți, problema combaterii poluării în industria chimică constituie pe plan mondial o preocupare de prim ordin, în ultimii ani apărînd în majoritatea țărilor industriale reglementări din ce în ce mai severe privind protejarea mediului înconjurător. Industria chimică, axată în principal pe prelucrarea chimică a materiilor prime naturale, provoacă apariția în mediul înconjurător a unor gaze, pulberi, șlamuri sau a unor efluenți lichizi alcătuiți din subproduse, care provoacă sau pot provoca modificări ale mediului înconjurător. De asemenea, întrucît în industria chimică se consumă cantități mari de combustibil pentru procesele endoterme, sau se folosesc procese exoterme, se ridică și problema poluării termice.

Varietatea foarte mare de noxe pe care le degajă industria chimică impune un număr foarte mare de procedee și de instalații pentru distrugerea acestora, care implică eforturi mari de investiții. În S.U.A. s-a făcut o anchetă asupra costurilor de investiții destinate combaterii poluării la 27 mari concerne aparținînd unor ramuri industriale diferite. Din această anchetă, reprodusă sintetic în tabelul 1, rezultă că volumul cheltuielilor făcute pentru combaterea poluării mediului înconjurător este mai mare în industria chimică decît în alte ramuri industriale.

Din examinarea acestui tabel rezultă că cele mai mari cheltuieli pentru combaterea poluării mediului înconjurător se efectuează în S.U.A. în industria prelucrării țițeiului și în industria produselor chimice. De asemenea, din tabel rezultă că, din totalul cheltuielilor destinate combaterii poluării mediului înconjurător de către industria prelucrătoare din S.U.A., peste 60% revin industriei de prelucrare chimică, respectiv 2,91 miliarde dolari în anul 1976. Pe totalul industriei americane, industria de prelucrare chimică ocupă locul doi în ceea ce privește volumul de cheltuieli pentru combaterea poluării mediului înconjurător, primul loc ocupîndu-l industria energetică în care volumul cheltuielilor pentru anul 1976 atinge 3,8 miliarde dolari.

Dintre toate subramurile industriei americane, numai 8 subramuri cheltuiesc anual pentru combaterea poluării peste 1 miliard dolari. Cinci dintre acestea aparțin industriei de prelucrare chimică. Dar cheltuielile axate pe combaterea poluării nu sînt dintre cele mai mari în industria chimică numai în valoare absolută, ci și în raport cu volumul total al investiției, așa cum rezultă și din tabelul de mai jos, în care sînt indicate (în procente) cheltuielile efectuate cu utilajele destinate combaterii poluării din totalul cheltuielilor pentru utilajele din subramura respectivă, tabelul 2.

Cheltuielile de vîrf efectuate în industria hîrtiei și celulozei în anul 1973 se datoresc construirii unor instalații pentru combaterea poluării la fabricile de hîrtie și celuloză existente, ca urmare a restricțiilor impuse de legile intrate în vigoare în acea perioadă, respectiv de un program de urgență. Astfel de programe au apărut în industria din S.U.A. și în alte ramuri, ca, de exemplu, în turnătorii.

Este cunoscut faptul că legislația nord-americană este progresivă, în sensul că normele anuale prin care se fixează concentrațiile maxime admisibile de noxe sînt din ce în ce mai strînse, așa încît industria chimică trebuie să facă un efort continuu în domeniul prevenirii apariției de noxe pentru ca, cu toată creșterea producției întrevăzută în anii viitori volumul total al noxelor să fie mai redus decît cel actual în limitele prevăzute prin actele normative menite să asigure regenerarea spontană a mediului înconjurător. Au devenit din ce în ce mai frecvente cazurile în care instalații vechi, de capacități reduse, care se aflau la limita competitivității înainte de apariția noilor reglementări atît în S.U.A., cît și în Olanda, Norvegia și în alte țări vest-europene, să-și înceteze producția în ultimul an, întrucît eventualele investiții necesare combaterii noxelor nu mai erau amortizabile.

Tabelul 2

Ramura	1972	1973	Prevederi 1976
Chimie	10,9	12,3	13,8
Petrol	10,7	9,6	17,6
Hîrtie, celuloză	23,3	42,5	19,5
Cauciuc	5,8	5,2	6,7
Metalurgie neferoasă	15,3	22,5	15,9
Materiale de construcții	9,6	7,7	10,6
Total industrie prelucrătoare	8,2	10,1	10,9

Cheltuielile axate pe cercetarea și experimentarea unor procedee noi pentru combaterea poluării în industria chimică nu sînt deloc lipsite de importanță. Astfel, în anul 1972, în acest scop s-au cheltuit în S.U.A. nu mai puțin de 112 mil. dolari. În ceea ce privește Japonia, ea a atins o cifră-record, cheltuind pentru cercetările axate pe combaterea poluării, pe ansamblul industriei, 2,3% din venitul național brut. Pe baza datelor publicate de Oficiul național de luptă împotriva poluării industriale din S.U.A., industria nord-americană a investit în perioada 1970–1972 4 miliarde dolari pentru cercetări și 10 miliarde dolari pentru mijloace de prevenire. În ultimă analiză aceste sume nu trebuie interpretate din punct de vedere valoric ca pierderi efective pentru industrie, întrucît la un asemenea volum se poate vorbi de investiții productive pentru o nouă ramură industrială, aceea a protecției mediului înconjurător.

Cheltuieli mari pentru combaterea poluării nu se fac numai în S.U.A. Pe baza unei anchete efectuate de Asociația olandeză a industriei chimice, investițiile efectuate în Olanda pentru prevenirea poluării aerului și a apei au atins în anul 1972 88 mil. florini, față de 50 mil. în 1971, sumă ce reprezintă 10% din totalul investițiilor, respectiv 5% în 1971. Numai pentru instalațiile de epurare a apei din industria chimică s-au cheltuit 2,1 mil. florini în 1971 și, respectiv, 17,4 mil. florini în 1972. În anul 1974, ca urmare a exigențelor în continuă creștere pentru epurarea apelor din industria chimică, s-au cheltuit 52 mil. florini. În R. F. Germania, se apreciază că, în medie, 10% din totalul investițiilor noi ale marilor concerne chimice, sînt destinate protecției mediului înconjurător. În Japonia, potrivit datelor publicate de Ministerul Comer-

Tabelul 1

CHELTUIELI EFECTUATE (mil. dolari)

Ramura	1971	1972	1973			Prevăzut 1976		
			aer	apă	total	aer	apă	total
Chimie	280	380	213	322	535	307	345	652
Petrol	525	570	338	222	560	829	486	1 315
Hîrtie și celuloză	260	320	406	444	850	163	172	335
Cauciuc	35	65	34	46	80	45	59	104
Metalurgie neferoasă	120	180	369	63	432	209	88	297
Materiale de construcție	110	120	113	44	157	177	34	211
Total ramuri cu prelucrări chimice	1 330	1 636	1 473	1 141	2 614	1 730	1 184	2 914
% din cheltuieli totale ale întregii industrii	—	—	65	62	64	63	60	62

ţului Internaţional, rezultă că în perioada 1971—1972, din investiţiile totale ale subramurilor enumerate mai jos, cota parte destinată protecţiei mediului înconjurător a fost următoarea:

— industria hîrtiei şi celulozei	14,2%
— industria prelucrării ţiţeiului	14,1%
— metalurgia neferoasă	12,1%
— industria petrochimică	5,1%

În anii 1974—75, în Japonia, cheltuielile pe total industrie destinate protecţiei mediului înconjurător sînt estimate la 440 miliarde yeni.

Din datele publicate de Agenţia pentru protecţia mediului înconjurător din S.U.A., în industria chimică a acestei ţări, cheltuielile anuale de exploatare a instalaţiilor de protecţie a mediului înconjurător reprezintă, faţă de investiţiile efectuate pentru realizarea lor, 19% la rafinăriile de petrol, 23% la fabricile de acid sulfuric, 30% în industria hîrtiei şi celulozei, 36% în instalaţiile de acid azotic şi 48% în industria îngrăşămintelor fosfatice, media cheltuielilor anuale pe ansamblul industriei chimice fiind de 26% din valoarea investiţiilor destinate protecţiei mediului înconjurător.

Aceste cheltuieli, la care mai trebuie adăugate cele legate de cercetare şi dezvoltare, se reflectă în preţul de cost al produselor chimice cu o pondere variind între 6 şi 15% din preţul de cost total. Desigur, o astfel de pondere în preţul de cost este greu de suportat şi, aşa cum s-a mai menţionat, o serie de întreprinderi mici, cu tehnologii învechite, care devin neeconomice în noile condiţii de protejare a mediului înconjurător, şi-au închis porţile. Mai grave sînt, însă, situaţiile în care procedeul folosit devine prohibitiv, ca urmare a măsurilor restrictive luate pentru protecţia mediului înconjurător. Astfel, în S.U.A., în această situaţie se află fabricile de carbonat de sodiu care folosesc procedeul Solvay şi care, la fiecare tonă de sodă produsă, elimină ca deşeu cel puţin o tonă de clorură de calciu. Datorită faptului că în S.U.A. numeroase uzine purifică carbonatul de sodiu natural, neavînd deci ca subprodus clorură de calciu, uzinele de sodă care folosesc procedeul Solvay şi care trebuie să rezolve şi problema clorurii de calciu se află într-o situaţie critică din punctul de vedere al preţului de cost, multe dintre ele încetinind activitatea, întrucît costul eliminării clorurii de calciu a devenit prohibitiv. În Japonia s-au semnalat, de asemenea, fabrici care, neputînd satisface noile norme în legătură cu compoziţia efluenţilor, au trebuit să-şi înceteze activitatea.

Desigur, în final, cheltuielile de protecţie a mediului înconjurător se reflectă la consumatori sub forma unor majorări de preţuri ale produselor în a căror fabricaţie au intervenit astfel de cheltuieli. Acest fenomen poate duce atît la o restrîngere a consumului de produse, cît şi la o reţinere în ceea ce priveşte dezvoltarea producţiei în anumite sectoare. În Statele Unite se cunosc numeroase exemple de încetinire a dezvoltării industriei, ca urmare a incertitudinii eficienţei economice a noilor obiective, datorită costurilor legate de prevenirea poluării mediului. Un astfel de exemplu îl constituie proiectul unei conducte de ţiţei ce trebuia să traverseze Alaska şi care a rămas nerezolvat timp de 3 ani, datorită unor condiţii impuse de administraţie în legătură cu mediul înconjurător. Această întîrziere a provocat o mare penurie de materii prime şi de energie pentru industria chimică din S.U.A. Măsurile de protecţie a mediului înconjurător au avut parţial efecte restrictive în ceea ce priveşte construcţia de uzine chimice şi de centrale electrice, atît în S.U.A., cît şi în Europa Occidentală şi în Japonia.

Deşi întreaga omenire subscrie asupra necesităţii obiective de protecţie a mediului înconjurător ca una dintre măsurile cele mai urgente, incertitudinile provocate de necunoaşterea integrală a efectului nociv al unor produse creează în statele capitaliste dificultăţi în legătură cu planificarea dezvoltării pe termen lung a întreprinderilor şi unele măsuri inconsecvente. Un exemplu caracteristic îl constituie folosirea fosfaţilor în detergenţi. La un moment dat, constatîndu-se că acestea provoacă o hipertrofie a vegetaţiei subacvatice (fenomenul a fost denumit eutroficare), s-a interzis utilizarea fosfaţilor. Industria de detergenţi a pus la punct, după cercetări laborioase, un înlocuitor al fosfaţilor, şi anume acidul nitriltriacetic, pentru care a realizat capacităţi de producţie corespunzătoare. După intrarea în producţie a acidului nitriltriacetic, autorităţile medicale, constatînd un efect teratogen la animale, a recomandat interzicerea utilizării acestuia.

Aşa cum s-a mai arătat preţul de cost al produselor industriale este afectat în oarecare măsură şi de cheltuielile destinate protecţiei mediului înconjurător. Diverşi experţi au încercat să estimeze influenţa acestor măsuri asupra creşterii preţurilor produselor pe ansamblul unor ţări cu o industrie dezvoltată, în care măsurile pentru combaterea poluării se impun cu acuitate. Desigur, valorile comunicate diferă de la un autor la altul, dar cunoaşterea lor ne permite să ne formăm o imagine mai clară asupra dimensiunilor acestei probleme. În tabelul 3 se indică orientativ, între două limite, influenţa cheltuielilor pentru prevenirea mediului înconjurător asupra creşterii preţurilor, respectiv majorarea efectivă a preţurilor şi scăderea venitului naţional, în %:

Tabelul 3

Ţara	Creşterea preţurilor	Scăderea venitului naţional %
R. F. Germania	4,0—9,3	4,3— 9,9
S.U.A.	3,6—8,8	0,6— 1,4
Franţa	3,7—8,7	25,9—61,1
Japonia	4,0—9,0	27,8—62,5
Anglia	4,0—9,0	21,6—48,6

În ţările capitaliste se ridică tot mai acut problema subvenţionării de către stat a industriei pentru asigurarea acesteia cu mijloacele necesare combaterii poluării, îndeosebi a întreprinderilor mici, care în noile condiţii nu mai pot supravieţui. Dintr-un studiu elaborat de Comisia consultativă asupra calităţii mediului înconjurător din S.U.A. rezultă că, în perioada 1974—1976, conform unor estimări foarte prudente, numărul locurilor de muncă din industriile poluante se va reduce cu 50 000—125 000 de locuri. Rezultă, deci, că problema combaterii poluării îmbracă şi un caracter social.

Problemes economiques nr. 1403/1975
E C N februarie 1975

tehnico-ştiinţifice

O trecere în revistă a tehnologiilor publicate în cursul anului trecut pe plan mondial va fi prezentată în mod succint în rîndurile de mai jos:

Industria anorganică

— Pentru fabricarea amoniacului, compania daneză Haldor Topsoe a pus la punct un nou catalizator pe bază de cupru-zinc-crom a cărui durată de utilizare este mai mare de 2—3 ori faţă de a catalizatorilor convenţionali, datorită faptului că acesta poate fi regenerat în reactor aşa încît poate fi folosit timp de peste 10 ani, în loc de 2—3 ani, cît sînt folosiţi catalizatorii actuali.

— Pentru obţinerea clorului lichid, Compania olandeză Akzo a pus la punct un procedeu care prevede absorbţia cu tetraclorură de carbon şi apoi distilarea soluţiei formate, care permite, fără a utiliza compresoare, să se obţină un produs lichid cu un conţinut de minimum 99,9% clor.

— În electroliza soluţiei de clorură de sodiu, compania nord-americană Diamond Shanwock a realizat pentru celulele cu diafragmă o membrană sintetică obţinută dintr-un polimer modificat cu acid

perfluorsulfonic, care va înlocui membranele convenționale din azbest.

— În fabricarea hidrazinei, compania franceză Ugine-Kuhlman a pus la punct un nou procedeu, care constă din reacția unei imine cu apă oxigenată, pentru formarea unui inel oxiranic activ. Acesta reacționează cu amoniacul, cu formarea de hidrazonă, care, la rîndul ei, reacționează cu o cetonă pentru a forma un precursor al hidrazinei.
Procedeul este experimentat pe o instalație semiindustrială.

— Pentru fabricarea de îngrășăminte cu 11 N—39 P_2O_5—0 K, de tipul ortofosfatului de amoniu, Centrul național de dezvoltarea îngrășămintelor din Alabama — S.U.A. a pus la punct un procedeu de amonizare a acidului fosforic în două trepte. În prima treaptă acidul fosforic obținut pe cale umedă este amonizat la temperatura de 110°C pînă la un pH = 4,5. Apoi, masa de reacție fluidă este răcită la temperatura de 55°C și amonizată în continuare pînă la un pH = 5,9.

— Compania nord-americană Gulf Research & Development a pus la punct un procedeu de extracție a uraniului din rocile fosfatice, înainte ca acestea să fie supuse atacului acid pentru obținerea acidului fosforic. Se menționează că noul procedeu nu permite evacuarea unor subproduse nocive în mediul înconjurător. Procedeul menționat a fost experimentat într-o instalație-pilot.

— În problema recuperării oxidului de uraniu din instalațiile de obținere a acidului fosforic pe cale umedă, s-au mai dat publicității anul trecut încă două noi tehnologii de extracție cu ajutorul unui solvent organic. Una dintre tehnologii aparține grupului Gulf Oil Chemicals, iar cealaltă — Companiei Uranium Recovery Corporation. Ambele tehnologii sînt aplicate industrial.

— Pentru fabricarea îngrășămintelor complexe de tip 28:28:0 pe bază de ureefosfat de amoniu, Centrul național de dezvoltare a îngrășămintelor din Alabama — S.U.A. a pus la punct un nou procedeu de granulare, prin topire în două trepte, care elimină fazele de uscare. Noul procedeu constă din amestecarea într-un granulator a fosfatului de amoniu anhidru topit cu uree topită. Procedeul a fost experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 16 t/h.

Industria organică și petrochimică

— Obținerea hidrocarburilor aromatice (amestecul de benzen, toluen și xileni) printr-un procedeu economic, din cărbuni, a fost pusă la punct de Universitatea din Utah. Acest procedeu constă din hidrogenarea catalitică a cărbunelui suspendat într-un ulei, și apoi conversia hidrocarburilor obținute în amestecul de benzen-toluen-xileni cu ajutorul unor procese de hidrofinare, hidrocracare și extracție în lanț. Se obțin ca subproduse gaz combustibil și o benzină bogată în parafine.

— Butadiena se poate obține din n-butan printr-un proces de dehidrogenare oxidativă în prezența unui catalizator în pat fix, la temperaturi de 500°C. Procedeul, pus la punct de compania nord-americană Phillips Petroleum, este aplicat industrial într-o instalație cu o capacitate de producție de 140 000 t/an. În acest procedeu, n-butenele sînt dehidrogenate în prezența unui curent de abur și aer. Hidrogenul rezultat se combină cu oxigenul din aer formînd apă, care este eliminată din sistem. Aburul împreună cu aerul asigură recuperarea continuă a catalizatorului.

— În fabricarea caprolactamei din toluen, compania italiană Snia-Viscosa a adus o îmbunătățire procedeelor convenționale. Aceasta constă din extracția caprolactamei formate în acid sulfuric cu ajutorul unui alchilfenol folosit ca solvent. În aceste condiții, nu se mai folosește amoniac pentru neutralizarea acidului sulfuric utilizat la transpoziția Beckman și, prin urmare, nu mai rezultă sulfat de amoniu. Acidul sulfuric rămas după extracție este reintrodus în circuit.

— Pentru obținerea hidrocarburilor clorurate, compania japoneză Shin-Etsu Chemical Industry a pus la punct un procedeu catalitic care folosește drept catalizatori un amestec de săruri topite — clorură cuproasă, clorură cuprică și clorură de potasiu, care catalizează procesele de clorurare, oxiclorurare și dehidroclorurare și asigură transferul de căldură din proces. La sfîrșitul acestui an, în Japonia va fi pusă în funcțiune o instalație cu o capacitate de producție de 30 000 t/an, pentru obținerea de clormetan prin acest procedeu.

— Universitatea din California împreună cu cea din Louissiana au pus la punct un procedeu pe bază de enzime pentru valorificarea deșeurilor de hîrtie, care sînt transformate în glucoză. La rîndul ei aceasta este supusă fermentației pentru a se obține etanol.

— În fabricația izoprenului, compania Sun Oil pornește de la metilol, pe care îl prepară din metanol și o soluție apoasă de formaldehidă, în prezența unui catalizator acid. Metilolul format reacționează apoi cu izobutena în fază de vapori, într-un reactor cu catalizator în pat fix, cu formare de izopren. Se afirmă că noul procedeu prezintă avantajul unor reacții foarte selective, cu un grad ridicat de conversie, ușor de supravegheat și eficiente din punct de vedere economic.

— Pentru fabricarea anhidridei maleice, compania belgiană Union Chimique a pus la punct un nou procedeu ce folosește ca materie primă n-butanol. Procedeul permite obținerea anhidridei maleice la un preț de cost de circa jumătate față de cel al produsului obținut prin procedeele convenționale și se bazează pe un catalizator original pe bază de fosfor și vanadiu, care permite realizarea unui randament molar de conversie de 55—60%. După obținere, anhidrida maleică este supusă unui proces continuu de purificare termică. La sfîrșitul anului trecut noul procedeu a început să fie experimentat într-o instalație-pilot și pe baza datelor obținute se va trece la o instalație industrială cu o capacitate de producție de 20 000 t/an.

— Pentru obținerea olefinelor, compania nord-americană Kellogg, în colaborare cu compania japoneză Idemitsu Petrochemical, a pus la punct un procedeu de piroliză în care cracarea propriu-zisă decurge la temperaturi mai ridicate, iar răcirea produselor rezultate este foarte rapidă, condiții în care cantitatea de subproduse rezultate, precum și consumul de energie necesar pirolizei sînt reduse.

— La separarea paraxilenului prin cristalizare, compania nord-americană Atlantic Richfield folosește o singură treaptă de cristalizare, urmată de o spălare cu toluen. Acest procedeu permite reducerea cu 15—20% a investițiilor necesare pentru instalația de separare, precum și a consumului de energie necesară separării.

— Prin prelucrarea enzimatică a fructelor, compania Guardian Chemical Corporation din S.U.A. a realizat un nou produs, denumit fruitaloză. Produsul este în curs de experimentare. El este de două ori mai dulce decît zahărul și poate fi utilizat de diabetici, întrucît pentru asimilarea lui în organism nu este necesară insulina.

— Un procedeu de fermentație continuă coordonat de un computer pentru o instalație industrială de 5 000 t/an drojdie Torula, destinată nutriției umane, pornind de la alcool etilic a fost pus la punct de către companiile Standard of Indiana și AMOCO — S.U.A. Instalația va fi pusă în funcțiune în cursul acestui an.

— În Uniunea Sovietică a fost pus la punct un procedeu, pentru obținerea de proteine din drojdii furajere, pe bază de parafine lichide. Procedeul a fost aplicat pe scară industrială.

— Obținerea unui țiței brut prin lichefierea cărbunilor constituie obiectul a două procedee date publicității în al, doilea semestru al anului trecut. Primul pus la punct de compania nord-americană U O P și experimentat pe scară semiindustrială la Illinois, constă din hidrogenarea cărbunelui pulverizat, amestecat cu un solvent, la temperaturi ridicate, sub presiune, în prezența unui catalizator. Spre deosebire de vechiul procedeu, Bergius, acesta folosește un catalizator care permite reducerea sensibilă a presiunii de lucru. Cel de-al doilea procedeu, pus la punct de grupul Hydrocarbon Research, constă din hidrogenarea catalitică a cărbunilor în condiții similare cu cele ale hidrogenării catalitice a fracțiunilor petroliere. Acest procedeu urmează a fi experimentat într-o instalație-pilot în cursul acestui an.

— Obținerea de gaze combustibile din cărbune constituie obiectul a patru procedee date publicității în al doilea semestru a anului trecut. Unul dintre acestea, pus la punct de compania nord-americană Kellogg, constă din gazificarea cărbunilor și constituie de fapt o variantă a procedeului Lurgi. Gazificatorul este prevăzut cu o manta de răcire cu apă și este echipat cu un dispozitiv de amestecare, care permite gazificarea unei game largi de sorturi de cărbune, inclusiv cărbunii cocsificabili. Gazul rezultat este competitiv pe piața americană, dacă barilul de țiței nu scade sub 10 dolari.

Al doilea procedeu este pus la punct de Institutul pentru tehnologia gazului din Chicago sub denumirea de U-gas. Prin acest procedeu cărbunele este gazificat

cu ajutorul unui curent de aer în pat fluidizat și la temperatura de 1 000°C. Cel de-al treilea procedeu pus la punct de firma Koppers și în curs de experimentare în Spania, folosește ca materie primă praful de cocs. Al patrulea, procedeu pus la punct de Biroul Minelor din S.U.A. sub denumirea de Hydran, constă din gazificarea cărbunilor fără nici un tratament prealabil, pe calea unui contact cu un amestec de 1:1 metan și hidrogen. Ca subproduse se formează gudronul, care în prezența vaporilor de apă formează hidrogenul. Procedeul a fost experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 124 kg gaze/zi și acum este experimentat într-o instalație industrială cu o capacitate de producție de 24 t/zi.

— În problema obținerii combustibililor lichizi de tipul păcurii sînt de menționat unele procedee noi date publicității anul trecut. De altfel, din această succintă trecere în revistă a noilor tehnologii date publicității anul trecut rezultă în mod evident faptul că atît criza mondială de energie, cît și creșterea prețului țițeiului începută în anul 1973 au generat intensificarea eforturilor de cercetare axate pe valorificarea superioară a cărbunilor și, în mod deosebit, pe obținerea din cărbuni a unor combistibili lichizi și gazoși care să-i înlocuiască pe cei livrați pînă acum de industria prelucrării țițeiului, numărul procedeelor axate pe această temă fiind mai mare decît în orice alt domeniu al industriei chimice. Astfel, grupul japonez Osaka Gas Co., a pus la punct un procedeu de obținere a combustibililor lichizi, care constă din amestecarea pulberilor de cărbune cu țiței sau asfalt și supunerea acestui amestec unor presiuni și temperaturi ridicate. În aceste condiții se obțin, cu randamente ridicate, benzine, motorine, uleiuri ușoare și produse grele. Rezultatele obținute anul trecut pe o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 240 kg/zi au permis construirea unei instalații semiindustriale cu o capacitate de producție de 24 t/zi, ce va fi pusă în funcțiune în acest an. Un alt procedeu, pus la punct de compania nord-americană Oil Shale Corporation și experimentat pe un cărbune subbituminos într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 25 t/zi, este cunoscut sub numele de procedeul Toscoal.Acesta constă din amestecarea pulberii de cărbune cu bile ceramice puternic încălzite într-un cuptor rotativ. În prezența acestor bile, care sînt de fapt purtători de căldură, se formează din cărbune, prin piroliză, o fracțiune lichidă, care, prin fracționare, permite obținerea de motorină, păcură și gudroane. Cel de-al treilea procedeu pus la punct de grupul U.O.P. permite obținerea a peste 4 barile de motorină dintr-o tonă de cărbune cu un conținut ridicat de sulf. Cărbunele măcinat este amestecat cu un solvent și hidrogenat la temperaturi și presiuni înalte. Cenușa este separată din amestec, iar fracțiunea de hidrocarburi este purificată. Cel de-al cincilea procedeu se axează pe obținerea de combustibili lichizi din șisturi bituminoase ce conțin 10—12% bitum. Procedeul constă din amestecarea acestora, în stare fin măcinată, cu apă și cu un solvent la temperaturi de circa 55°C. După amestecare, stratul superior este separat și trimis la decantare pentru separarea amestecului de hidrocarburi lichide de solvenții folosiți, care sînt reintroduși în circuit. Tot în acest grup de procedee trebuie menționat și un procedeu de valorificare a anvelopelor uzate, deșeu a cărui combustie produce gaze poluante în atmosferă. Cercetări pentru distrugerea acestor deșeuri se fac de peste un deceniu, încercîndu-se o depolimerizare termică care să permită obținerea unor hidrocarburi valoroase. Anul trecut, la Universitatea din Tennessee — S.U.A. s-a pus la punct, în fază de laborator, un procedeu de descompunere catalitică a anvelopelor uzate, care permite obținerea, dintr-o tonă de deșeuri, a 400—450 kg fracțiuni petroliere lichide de tipul motorinei, a unei cantități asemănătoare de negru de fum și a unui gaz combustibil. Autorii procedeului susțin că acesta decurge cu randamente mai bune decît procedeele de piroliză folosite pînă acum. Un alt procedeu axat pe valorificarea anvelopelor uzate, pus la punct de compania Oil Shale și preluat de firma Goodyear, constă din piroliza acestor deșeuri măcinate. Procedeul a fost experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 25 t/zi. Ca purtători de căldură se folosesc granule ceramice, care după o încălzire puternică sînt amestecate cu pulberea rezultată din măcinarea anvelopelor uzate. Produsele rezultate din piroliză sînt separate apoi prin metode convenționale, obținîndu-se atît hidrocarburile necesare fabricării cauciucului sintetic, cît și produse petroliere de tipul motorinei. Un calcul estimativ duce la concluzia că prin acest procedeu, într-o instalație ce poate prelucra anual opt milioane anvelope uzate, se pot obține materiile prime necesare fabricării a două milioane anvelope.

— În vederea valorificării deșeurilor organice de tipul deșeurilor agricole, a celor rezultate din epurarea apelor menajere sau industriale, compania American Energy Corporation a pus la punct un procedeu de gazificare pentru obținerea unui înlocuitor al gazelor naturale care conține hidrogen, oxid de carbon și metan. Se afirmă că procedeul este avantajos atît în instalații cu capacități de producție mici, cît și în instalații cu capacități mari.

— Grupul vest-german Hoechst a pus la punct un nou procedeu simplificat de fabricare a polietilenei de joasă presiune, care prezintă atît o mai mare flexibilitate în obținerea polimerului cu proprietățile dorite, cît și avantaje economice față de procedeele convenționale. Noul procedeu folosește un catalizator de tip Ziegler cu o activitate și o selectivitate îmbunătățite, care constă dintr-un amestec de șlam ce servește ca suport pentru titan, un compus aluminiu-organic și un solvent.

— În Belgia, compania Hercules folosește la fabricarea polipropilenei, într-o instalație cu o capacitate de producție de 100 000, t/an un nou catalizator, pus la punct de grupul Solvay. Acesta este de 4—5 ori mai activ decît ceilalți catalizatori folosiți pînă în prezent la fabricarea polipropilenei. Datorită faptului că prin utilizarea acestui catalizator reziduul de titan ce se găsește în polimer nu depășește 15—20 p.p.m. Noul procedeu elimină faza de purificare a polimerului care este costisitoare.

— Un nou tip de cauciuc sintetic cu proprietăți aproape identice cu cele ale cauciucului butadien-stirenic a fost realizat în Anglia, de compania International Synthetic Rubber. Acest procedeu, industrializat într-o instalație universală amplasată la Grangemouth în Scoția, cu o capacitate de producție de 150 000 t/an, prezintă avantajul că nu necesită stiren, care a devenit un produs deficitar și al cărui preț de achiziție a crescut substanțial în ultimul timp. În noul cauciuc vinilpolibutadienic, obținut prin polimerizare în soluție, moleculele aromatice sînt înlocuite cu grupări vinilice.

— În fabricarea lubrifianților și a aditivilor, este necesar ca produsele rezultate să prezinte o cît mai mare rezistență la oxidare. În acest sens, Centrul de cercetare și dezvoltare a forțelor navale și aeriene din S.U.A. a efectuat cercetări cu privire la înlocuirea hidrogenului din produsele organice cu deuterium s-a ajuns la concluzia că legătura carbon-deuterium este mult mai rezistentă la oxidare, decît legătura carbon-oxigen. Acest fenomen se datorește faptului că legătura carbon-deuterium este mai stabilă din punct de vedere termodinamic și mai puțin reactivă din punct de vedere cinetic.

— În procesul de desulfurare a motorinei, grupul Exon Research din S.U.A. a pus la punct un nou catalizator, care are o activitate cu cel puțin 25% mai mare decît catalizatorii utilizați pînă în prezent în acest proces. Același grup a pus la punct un procedeu de regenerare a activității catalizatorilor în procesele de hidrocracare, precum și un nou catalizator pentru hidrodesulfurarea reziduurilor petroliere la presiune atmosferică sau în vacuum, care nu se dezactivează în prezența ionilor metalici existenți în aceste reziduuri.

— În procesele de uscare a substanțelor organice sensibile la căldură, Universitatea din Virginia — S.U.A. a pus la punct un nou procedeu cu ultrasunete. Sunetele cu o frecvență de 20 kHz și cu o intensitate de 155 decibeli care sînt aplicate asupra pulberilor de polimeri sau asupra unor șlamuri creează o turbulență și un vacuum parțial pe suprafața particulelor accelerînd procesul de uscare.

Amine grase sintetice

Societatea niponă Daicel din Osaka a pus la punct primul procedeu, aplicat la scară industrială, de obținere a aminelor grase prin sinteză.
Procedeul se bazează pe utilizarea tehnologiei „Daciel" de epoxidare, care este asemănătoare cu aceea aplicată la obținerea glicerinei din propilenă, pornind de la acid peracetic. Printr-o reacție analogă, alfa-olefinele sînt epoxidate la alfa-olefinoxizi, care apoi reacționează cu etilamina sau cu alte amine similare, pentru a da amine grase.
Se afirmă că procedeul este mult mai simplu decît cel bazat pe produse naturale și, în plus, nu se utilizează clor sau sodă caustică, care duc la produse secundare poluante.
Într-un viitor apropiat, capacitatea instalației industriale experimentale care folosește acest procedeu va ajunge la 5000 t/an, fapt ce va face ca Japonia să nu mai fie dependentă de importul de materii prime din acest sector de activitate.

Un nou înlocuitor al zahărului

În laboratoarele de cercetare ale firmei Hoechst a fost pusă la punct fabricarea unui nou înlocuitor al zahărului alimentar, cu un conținut scăzut de clor. Noua substanță, acetosulfam, este ușor solubilă în apă, fapt pentru care este și ușor de utilizat. Se afirmă că acetosulfamul este de 130 de ori mai dulce decît zahărul, fiind mult mai stabil în soluții acide, sau bazice și, în mod deosebit, în timpul încălzirii, operație indispensabilă în industria alimentară.
Firma Hoechst îl prezintă ca pe un produs cu gust dulce intens, datorită acidului aceto-acetic, substanță importantă în metabolism.
Datorită rezultatelor bune obținute în ceea ce privește toxicitatea și efectele cancerigenice, se afirmă că noul produs va primi în curînd autorizația de utilizare.

Alcool etilic din deșeuri menajere

Black Clawson Fibreclaine Inc. împreună cu Gulf Chemicals Co. experimentează în pilot procedeul de obținere a glucozei din deșeurile organice menajere solide. Apoi, prin fermentare, glucoza este transformată în alcool etilic.
Instalația-pilot va fi amplasată la Black Clawson (S.U.A.). Se afirmă că cercetarea se va încheia în iulie 1976, după care se va întocmi un studiu tehnico-economic pe baza căruia se va decide trecerea la faza industrială.

Procedeul Leuna Werke de obținere a N-parafinelor

Tehnicienii de la VEB Leuna Werke (Republica Democrată Germană) au dezvoltat și au pus la punct un procedeu de producere a *n*-parafinelor C_{10}—C_{22}, bazat pe adsorbția-desorbția pe site moleculare. Procedeul este denumit Leuna-Parex și constă din trecerea curentului de gaze peste trei straturi fixe de site moleculare, cu schimbarea automată a direcției acestuia, astfel încît să se obțină un flux continuu de adsorbție-desorbție. Produsul finit are o puritate de circa 99%. Printr-o fază suplimentară de rafinare se pot obține *n*-parafine de puritate foarte mare, care pot fi folosite la fabricarea detergenților biodegradabili, precum și a concentratelor de proteine și vitamine, printr-un proces de fermentație în care se utilizează microorganisme.

Ozonizarea apei

Societatea americană W.R. Grace a introdus de curînd un nou procedeu de purificare a apei prin ozonizare. În acest scop a pus la punct un sistem de producere a ozonului necesar purificării zilnice a circa 1,200 mil. m^3/zi. O astfel de instalație pentru dezinfectarea apei este deja în funcțiune lîngă Youngstown, Ohio. Agenția pentru Protecția Mediului Înconjurător întocmește un studiu care are drept scop posibilitatea extinderii și chiar a înlocuirii procedeului clasic de tratare cu clor.

Dezinfectarea apei de băut prin ozonizare este aplicată pe scară mare în Franța. În U.R.S.S. se prevede a se folosi ozonul pentru purificarea apei de băut cu care este alimentată Moscova.

Procedeul Toray de fabricare a acidului L-tartric

Societatea niponă Toray Industries a elaborat o nouă metodă de fabricare a acidului L-tartric (izomerul optic L) aplicînd un proces enzimatic, potrivit căruia acidul succinic este supus acțiunii unor enzime produse într-un mod special, de unde a rezultat acid tartric identic cu cel natural.

În momentul de față este prevăzută fabricarea pe scară industrială a produsului. Începînd cu anul 1976, se vor produce primele cantități într-o instalație experimentală cu o capacitate de 3 000—5 000 t/an.
Societatea niponă afirmă că procedeul este similar cu cel de obținere a L-lizinei pe cale chimico-enzimatică și că are mari perspective în viitor, datorită cantităților din ce în ce mai mici de „drojdie", deșeu din industria vinului, care constituie sursa naturală de acid tartric. Această „drojdie" conține în medie 50—85% tartrat acid de potasiu și 6—12% tartrat de calciu.

În prezent, prețul de cost al acidului tartric în Japonia este de 1 200 yeni/kg. Consumul mondial din acest produs este estimat la 35 000—40 000 t/an.

Cercetările întreprinse pe plan mondial de a fabrica acid tartric prin sinteză au dus la obținerea formei DL racemică a acidului tartric. Acesta are un gust mai puțin bun și o solubilitate mai scăzută în apă față de forma L, obținută pe cale semisintetică.

În prezent în Africa de sud se află o instalație care produce 10 000 t/an acid tartric de sinteză sub formă racemică, prin reacția dintre anhidrida maleică cu apă oxigenată, în prezența unui catalizator pe bază de wolfram sau molibden. Recent, Degussa și Osterreichische Chemische Werke au anunțat construirea în comun a unei fabrici care va produce anual 8 000 t/an acid tartric de sinteză, după un procedeu similar cu cel aplicat în Africa de sud.

Limitarea conținutului de clorură de vinil monomer în aer

De curînd, guvernul Olandei a adoptat o rezoluție prin care limitează conținutul de clorură de vinil monomer din atmosfera în care lucrează muncitorii în fabricile de policlorură de vinil la maximum 10 p.p.m. Limita admisă în 1974 era de 50 p.p.m., față de cea de mai înainte, de 200 p.p.m. În cazul apariției accidentale a unei concentrații mai mari de 10 p.p.m., muncitorii sînt obligați să poarte echipament de protecție a căilor respiratorii. Se preconizează ca în viitor această limită să ajungă la 1.p.p.m., valoare propusă și în S.U.A.

Aceste măsuri au fost luate ca urmare a cercetărilor întreprinse, la apariția unor cazuri care au arătat că clorura de vinil monomer duce la apariția cancerului la ficat.

Bactericide fără mercur

Troy Chemical Corporation — S.U.A. a pus la punct fabricarea pe scară industrială a unui nou bactericid fără mercur, care se introduce în emulsia de poliacetat de vinil, cu performanțe echivalente cu ale fenilacetatului de mercur.

Comercializat sub denumirea de Troysan 192, cu formula chimică 2-hidroximetil-amino-2-metilpropanol, produsul se prezintă sub forma unui lichid solubil în apă și care se utilizează la protejarea vopselelor emulsionabile sau a emulsiilor de polimeri sau rășini.

Testele făcute de Societatea americană de vopsele au arătat că acesta are proprietăți de protejare echivalente cu ale vinilacetatului de mercur și superioare altor produse de același gen, care nu conțin mercur.

Un procedeu nou de tratare a suprafețelor metalice

Pentru a mări rezistența materialelor feroase la uzură și îmbătrînire, societatea Cossel Heat Hreatment din Anglia a stabilit un nou procedeu de tratare a suprafețelor metalice. Caracteristica acestei metode, cunoscută sub denumirea de procedeul Tufftride, este că utilizează săruri care nu conțin cianuri.

În Anglia, Germania și în alte țări industriale care au cumpărat licența, acest nou procedeu se experimentează pe scară industrială, întrucît prezintă o serie de avantaje certe, cum ar fi reducerea poluării mediului înconjurător cu ioni cian.

Fabricarea bioxidului de mangan prin electroliză

Institutul central de cercetări electrochimice din India a pus la punct un nou procedeu de fabricare a bioxidului de mangan bazat pe electroliza clorurii de mangan.

Experimentat într-o stație-pilot cu o capacitate zilnică de 50 kg, noua metodă urmează a se aplica la scară industrială într-o instalație care se va construi la Bangalore.

Combustibil format dintr-o emulsie de cărbune—petrol—apă

Tymponic Corp. din S.U.A. a pus la punct un procedeu care permite arderea cărbunilor în arzătoarele cu combustibili lichizi ale cazanelor, cărora li se aduc mici modificări.

Procedeul, aflat în fază experimentală, utilizează un amestec omogenizat cu ajutorul ultrasunetelor, format din: cărbune, petrol și apă în proporția de 60/20/20. Acesta este de fapt o extindere a invenției referitoare la emulsionarea cu ajutorul ultrasunetelor a amestecului format din benzină-apă și care este utilizat drept combustibil pentru motoarele cu ardere internă, în scopul reducerii poluării mediului înconjurător.

Mai întîi, cărbunele măcinat la o finețe de 0,075 mm este umectat cu apă și apoi iradiat cu ultrasunete. Amestecul astfel obținut se omogenizează cu petrol în proporție de 20%, după care este supus unei noi iradieri cu ultrasunete.

Nu se cunoaște precis natura reacțiilor interne care au loc la combustia amestecului de cărbune/petrol/apă, dar s-a stabilit că în cazul emulsiei de petrol/apă particulele de apă dispersate fin își măresc volumul instantaneu, atunci cînd ajung în zona de combustie, și se transformă în vapori supraîncălziți, iar apoi se disociază în hidrogen și oxigen.

În acest caz au loc trei reacții și anume: întîi se formează drept intermediari hidrogenul și oxidul de carbon, care sînt foarte combustibili. Simultan, expansiunea rapidă a particulelor de apă produce o agitare de suprafață a hidrocarburilor, inițiind în acest fel o ardere bună. Al treilea efect constă într-o creștere a numărului de ciocniri dintre atomii de carbon, hidrogen și oxigen. Datorită temperaturii de ardere mai scăzute, conținutul de NO este mult mai mic.

În experimentările de laborator, apa s-a înlocuit cu suspensie de var, ceea ce a avut ca efect desulfurizarea gazelor de ardere și transformarea acesteia în gips. Calculele economice au arătat că procedeul poate fi aplicat industrial în condiții avantajoase.

· cooperare - dezvoltare

Societatea Humphreys — Glasgow construiește la Das Island — Islanda, pe baza unui contract primit din partea firmei Bechtel — Chiyoda, o instalație de granulare a sulfului cu o capacitate de 900 t/zi. Valoarea contractului este de 259 000 lire engleze. Fabrica va lucra după procedeul Supel și va începe să producă în 1976.

★

Pînă în anul 1976, instalația de anhidridă maleică de la Drocourt — Franța, urmează să-și dubleze capacitatea, ajungînd astfel la 48 000 t/an.

Procedeul aplicat aparține firmei CdFChimie, intrarea în funcțiune urmînd să aibă loc în 1976.

Produsul finit în majoritatea sa se va utiliza la fabricarea rășinilor poliesterice într-o fabrică de 35 000 t/an, amplasată în cadrul aceluiași complex.

Inițial se va utiliza ca materie primă benzenul, produs pe aceiași platformă, urmînd ca ulterior să fie înlocuit cu *n*-butanol.

★

În cadrul combinatului Belinka din Lubliana — Jugoslavia se construiește, pe bază de contract cu societatea Dawy Powergas, o instalație pentru obținerea hidrogenului de puritate 99,2%. Aceasta asigură engineering-ul, construcția și punerea în funcțiune, care se vor realiza în termen de 18 luni de la semnarea contractului.

Ca materie primă se vor utiliza produsele petroliere.

★

Societatea Ashland Chemical a semnat un contract cu Kintech Services pentru engineering și livrare de utilaje necesare dezvoltării complexului său de la Mapleton, Illinois — S.U.A. care produce nitrili grași, amide, amine, diamine și compuși quaternari de amoniu.

Valoarea investiției este de 10 mil. dolari, iar noua capacitate de producție de 22 700 t/an.

Intrarea în funcțiune este planificată pentru prima jumătate a anului 1977.

★

Fabrica de alchilfenol în curs de montaj la Oyster Creek — Texas, S.U.A. intră în funcțiune în luna iulie 1975. Aceasta este astfel concepută încît să poată produce *p*-terț-butilfenol și *p*-terț-octilfenol după procedeul continuu Schenectady, pe care societatea l-a introdus din 1969. Capacitatea de producție proiectată este de 13 600—18 100 t/zi, în funcție de calitatea materiei prime.

★

La sfîrșitul anului 1974 a fost dat în funcțiune complexul de îngrășăminte de la Kalol, lîngă Ahmedabad — India. Investițiiel au fost finanțate de: India, S.U.A., Anglia și Olanda. Fabrica de amoniac, cu o capacitate de 900 t/zi, a fost construită de firma Kellogg, iar cea de uree, de 1 200 t/zi, de societatea Humphreys—Glasgow, utilizînd tehnologia Stamicarbon.

★

Societatea Standard Messo realizează în Italia, pe bază de contract, două fabrici de produse organice, pentru care asigură engineering-ul, proiectarea și o parte din echipament.

Primul contract, în valoare de 2,5 mil. lire, se referă la construirea unei fabrici care va produce zilnic 20 t acid citric, prin fermentarea melasei de la prelucrarea sfeclei de zahăr. Aceasta va fi amplasată în Sicilia și va înlocui o instalație mai veche, care prelucra lămîile precum și alte citrice. Intrarea în funcțiune va avea loc în anul 1976.

Cel de-al doilea contract, de 500 000 lire, are ca obiect construirea în Sardinia a unei instalații de acid fumaric, cu o capacitate anuală de 5 000 t.

★

În Anglia, la Whiteharen, este în construcție o nouă fabrică de tripolifosfat, pentru care firma Albright — Wilson investește 2,7 mil. lire. Această instalație face parte dintr-o serie de fabrici care urmează a fi construite în cadrul acestui complex, pentru care sînt prevăzute investiții în valoare de 10 mil. lire. Producția, la o valoare de 85 000 t/an, urmează să înceapă la jumătatea anului 1976.

★

În Indonesia, cu ajutorul tehnic al firmei engleze Werkspoor-Water, se construiește o instalație pentru desalinizarea apei de mare, care va costa 10 mil. lire. Aceasta va fi amplasată în cadrul unui complex plutitor, care va produce amoniac și uree.

★

Standard chemical dublează capacitatea de producție a instalației sale de clorat de

sodiu de la Beauharnois — Canada, la circa 60 000 t/an. Aceasta va lucra după o tehnologie cu anozi metalici pusă la punct de P P G — Industries și Kema Nord, și aplicată pentru prima dată în America de Nord.
Investițiile urmează să se realizeze pînă în ianuarie 1977. O foarte mare parte din produsul finit este destinată exportului.

★

Paisprezece societăți japoneze studiază, pe baza unui contract semnat cu întreprinderea algeriană Sonatrach, dezvoltarea exploatării gazelor naturale, precum și construirea unor instalații-gigant pentru fabricarea metanolului. Asemenea unități cu o capacitate de 25 000 t/zi urmează a utiliza gazele naturale din zona Hassi R'mel. Fiecare societate va investi în acest proiect 500 000 dolari.

Un studiu asemănător a fost executat și de către firmele americane Bechtel și Chemico. Sonatrach va deține majoritatea acțiunilor în cazul fabricii de metanol și 50% în cadrul companiei de transporturi pe care o formează cu aceleași firme nipone. Vasele pentru transportul produsului finit, care se va exporta în mare parte, vor fi de 100 000—300 000 dwt.

★

În următorii trei ani, firma Chemie Linz va investi 400 mil. schilingi pentru construirea la Euns, Austria, a unui mare complex chimic. Acesta se va întinde inițial pe o suprafață de 80 ha, urmînd să ajungă ulterior, la 150 ha.
Prima fabrică care se va construi este cea pentru producerea acrilonitrilului, cu o capacitate anuală de 75 000 t. În acest scop a fost semnat un contract cu societatea Badger Nederland, care asigură engineering-ul și proiectarea. Fabrica va lucra după tehnologia Sohio, utilizînd catalizatorul 41. Intrarea în funcțiune va avea loc la jumătatea anului 1977, urmînd ca ulterior să-și dubleze capacitatea de producție.
Amoniacul necesar ca materie primă se va aduce de la Combinatul chimic din Linz, iar propilena se va importa din Republica Populară Ungară, pe baza unui contract de lungă durată. Produsul finit se va utiliza la fabricarea firelor acrilice.

★

Lîngă Palermo în Sicilia, societatea italiană Chimica del Mediterraneo a început construcția unei fabrici de sodă cu o capacitate anuală de 250 000 t.

Investițiile vor fi finanțate de compania Orinoco din Milan.

★

În Anglia, la Warrington, a început construcția primei instalații industriale, pentru producerea emulsiei de copolimer acetat de vinil cu etilenă sau cu alt monomer gazos.
Fabrica reprezintă materializarea efortului depus timp de 8 ani de cercetare intensivă pentru stabilirea unui procedeu economic de polimerizare a acetatului de vinil cu etilena.
Producția va începe la sfîrșitul anului 1975 și începutul lui 1976.
Societatea Vynil Products, căreia îi aparține instalația, afirmă că produsul are calități plastifiante mult mai bune decît ale oricărui alt comonomer al acetatului de vinil.

din țările socialiste

Îngrășăminte pentru agricultură în U.R.S.S.

Dezvoltarea rapidă a industriei de îngrășăminte potasice în U.R.S.S., în perioada 1971—1975, a avut ca efect o creștere substanțială a conținutului de K_2O în producția totală de îngrășăminte, în comparație cu celelalte elemente nutritive, N și P_2O_5.
În tabelul ce urmează se prezintă creșterea conținutului de substanțe nutritive în ultimii zece ani.

Producția de îngrășăminte a U.R.S.S.: (mil. t.)

	1965	1970	1975 estimat
Azot (N)	2,71	5,42	7,97
Fosfor (P_2O_5)	2,30	3,58	5,73
Potasiu (K_2O)	2,37	4,09	8,53
Total N + P_2O_5 + K_2O	7,38	13,09	22,23
Total produse fizice	31,25	55,43	90,00

La sfîrșitul anului 1975, producția de uree, îngrășămînt solid cu azot, cu concentrația cea mai mare va ajunge la 10 mil. t și tot atunci se va folosi amoniacul lichid pentru prima dată în agricultura Uniunii Sovietice.
În ceea ce privește îngrășămintele cu fosfor, producția de superfosfat simplu va scădea, o serie de fabrici urmînd a fi modificate să producă superfosfat concentrat. Concomitent, se vor construi noi combinate de îngrășăminte complexe conconcentrate.
În tabelul de mai jos se prezintă (în procente) modul cum diferite îngrășăminte contribuie la producția totală.

Îngrășăminte cu azot, %:

	1965	1970	1975 estimat
Azotat de amoniu	55,3	44,70	46,5
Uree	17,2	27,1	25,6
Soluții amoniacale	13,9	14,3	8,3
Amoniac lichid	—	—	0,5
Sulfat de amoniu	10,2	7,3	7,2
Complexe	1,0	4,8	11,0
Altele	2,4	1,8	0,9

Îngrășăminte cu fosfor, %:

	1965	1970	1975 estimat
Superfosfat simplu	86,4	63,5	31,2
Superfosfat dublu	6,6	21,2	19,6
Zgură bazică	2,8	1,9	0,9
Complexe	2,7	11,2	26,3
Altele	1,5	4,4	4,2

Dezvoltări în industria Chimică din Polonia.

Industria chimică poloneză investește sume importante pentru dezvoltarea industriei de produse chimice necesare agriculturii. Astfel, în perioada 1976—1980 se vor cheltui în acest scop 24 200 mil. zloți pentru industria de îngrășăminte, 8 600 mil. zloți pentru agenți de protecția plantelor și 5 000 mil. zloți pentru produse necesare hranei animalelor.
Pentru dezvoltarea și modernizarea celui mai mare complex care produce substanțe fitofarmaceutice — Azot de la Jaworzno — se vor investi circa 2 000 mil. zloți.
Pînă în anul 1990 este prevăzut a se investi: 26 000 mil.zloți în industria de produse fitofarmaceutice, 21 500 mil.zloți pentru substanțe necesare hranei animalelor și 70 000 mil.zloți în industria de îngrășăminte. Consumul de îngrășăminte N P K este planificat să crească de la 195 la 250 kg/ha în anul 1980, ca apoi să ajungă la 345 kg/ha în anul 1990.

brevete

PROCEDEU ŞI APARAT PENTRU OBŢINEREA DE SUPORTURI ŞI CATALIZATORI CU STRUCTURI CRISTALINE, CATALITIC ACTIVE, DE MARE STABILITATE

BREVET NR. 54548

Invenţia se referă la un procedeu şi la un aparat pentru obţinerea de suporturi şi de catalizatori solizi pentru cataliza eterogenă, cu structuri cristaline catalitic active, de mare stabilitate, procedeul de activare putînd fi aplicat asupra suporturilor agenţilor activi sau a catalizatorilor preparaţi prin orice metodologie din chimia preparativă clasică. În scopul realizării unei activităţi de mare stabilitate, procedeul preconizează ca suporturile agenţilor activi sau catalizatorii să fie trecuţi în stare fin divizată şi în prezenţa unor gaze oxidante, reducătoare sau inerte, prin spaţiul dintre doi electrozi metalici sau de grafit, între care se amorsează o descărcare electrică. În funcţie de natura şi destinaţia produsului finit, descărcarea electrică se realizează în curent continuu sau alternativ, de joasă sau înaltă frecvenţă, şi cu tensiuni cuprinse între 200 şi 150 000 V, de preferinţă între 200 şi 1 800 V; presiunea de lucru folosită în zona de activare are valori cuprinse între 10^{-8} şi 10^{6} torri, de preferinţă între 10^{-8} şi 10^{2} torri, iar timpul de staţionare a materialului supus activării în zona arcului electric este cuprinşi între 10^{-6} şi 10^{3} s, de preferinţă între 10^{-3} şi 10 s, materialul este divizat, supus activării, avînd dimensiuni cuprinse între 10^{-5} şi 10mm, de preferinţă între 10^{-6} şi 10^{-1} mm.

Aparatul, conform invenţiei, este format dintr-un sistem de introducere a suportului agentului activ sau a catalizatorului fin divizat şi a gazului în prezenţa căruia se produce descărcarea electrică, din două piese metalice sau de grafit, cu profil adecvat şi fiind prevăzute eventual cu o răcire interioară, care servesc drept electrozi, un sistem de colectare a pulberii activate şi de separare a gazelor.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— realizează stări catalitice active şi structuri cristaline în game variate (plecînd de la aceeaşi materie primă);
— permite obţinerea unor performanţe superioare;
— aparatul poate fi construit cu gabarite reduse.

Dosar nr. 56.168 — C.I.B. B. O1 j 11/00
Data înregistrării: 18.03.1968 — Cl : 12 g, 4/01
Data publicării : 30.03.1973 — C.Z.U.: 54.44
Autori: — Titular:
Ing. Savel Matache — Institutul de cercetări pentru chimizarea petrolului „Petrochim", Ploieşti
Ing. Gavril Musca
Ing. Ion Oprescu
Ing. Gheorghe Şerban

PROCEDEU DE OBŢINERE A ETANOLAMINELOR SUBSTITUITE LA AZOT

BREVET NR. 54590

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a etanolaminelor substituite la azot şi constituie o invenţie complementară la invenţia principală cu descrierea nr. 52.552. Conform invenţiei principale, etanolaminele se obţin din amoniac şi oxid de etilenă în raport molar de 1/1—17/1, la temperatura de 15—100°C şi presiunea de 1—5 kgf/cm², prin destinderea directă a amoniacului anhidru lichid. Cantitatea de amoniac ce se destinde reprezintă 12—100% din amoniacul total, aflîndu-se în soluţie sub formă de amide, aminoalcooli şi amidoamine.

Invenţia prezentată lărgeşte domeniul de aplicabilitate a procedeului din invenţia principală, deoarece permite obţinerea unor etanolamine substituite la azot, prin tratarea unor amine alifatice primare şi secundare în stare anhidră şi în soluţie, cu oxid de etilenă, în raport molar 1/1—10/1, la temperaturi de 25—100°C şi presiuni de 1—3 kgf/cm².

Procedeul conform invenţiei, prezintă avantajul că permite obţinerea unor etanolamine substituite la azot printr-un procedeu continuu, cu randamente ridicate, în condiţii de lucru practic izotermice şi reproductibile.

Complementară la invenţia nr. 52.552

Dosar nr. 59.459 — C.I.B. 07 c 89/02
Data înregistrării: 22.03.1969 — Cl.: 12 g, 32/01
Data publicării : 30.01.1973 — C.Z.U.: 547.335
Autori: — Titular:
Ing. Julius Duldner — Institutul „Chimigaz"-Mediaş judeţul Sibiu
Ing. Ervin Mazaneb
Ing. Sever Şerban
Ing. Dan Sandru
Ing. Anton Buzaş
Ing. Alexandrina Weidenbacher

ARZĂTOR PENTRU COMBUSTIBIL GAZOS

BREVET NR. 55094

Prezenta invenţie se referă la un arzător pentru combustibilul gazos folosit pentru încălzirea diferitelor cuptoare industriale. Arzătorul pentru combustibilul gazos, în vederea asigurării unei arderi complete a combustibilului şi a posibilităţii de modificare a formei flăcării, este alcătuit dintr-un tub central de aprindere, care poate fi deplasat axial în corpul arzătorului prin intermediul unui şurub, la capătul tubului central fiind sudat un inel distribuitor alimentat cu combustibilul printr-o conductă. Inelul distribuitor este prevăzut la periferia sa cu nişte orificii, care permit trecerea combustibilului în interiorul unor palete cu profil aerodinamic. Paletele sînt prevăzute, de asemenea, cu nişte orificii pentru injectarea combustibilului.

Dosar nr. 63327 — (51) Cl. int.: F 23 d 15/00
Data înregistrării: 11.05.1970 — (52) Cl.: 24 c, 10
Data publicării : 10.04.1973 — (53) C.Z.U. 662.95
Autor: — Titular:
Ing. Mihail Ionescu — Uzina de produse sodice Ocna Mureş

PROCEDEU DE FABRICARE A METOXIDULUI DE SODIU

BREVET NR. 57282

Invenţia se referă la un procedeu de fabricare a metoxidului de sodiu din alcool metilic şi hidroxid de sodiu. În vederea obţinerii unui produs de puritate avansată, condensarea alcoolului metilic cu hidroxidul de sodiu se realizează în două trepte. În prima treaptă se efectuează reacţia numai pînă la stabilirea echilibrului între reactanţi, separînd în acelaşi timp şi impurităţile conţinute în hidroxidul de sodiu, iar în cea de-a doua se deplasează echilibrul către formarea metoxidului de sodiu, prin antrenarea azeotropă a apei formate în reacţie, cu hidrocarburi din eterul de petrol sau dintr-o benzină uşoară de extracţie, avînd un interval de distilare în jur de 60°C şi un conţinut minim de aromatice, fiind complet lipsită de nesaturate.

Dosar nr. 64812 — Int. cl.: C 07 c 31/30
Data înregistrării: 28.10.1970 — (52) Cl. 12 0,5/04
Data publicării : 10.09.1974 — C.Z.U.: 542
Autori: — Titular:
Ing. Romulus Grigorescu — Întreprinderea de medicamente Bucureşti
Ing. Aurel Sbierea
Ing. Constantin Florescu

documentare

CHIMIE FIZICĂ· CINETICĂ· CATALIZĂ.

Adsorbția și desorbția hidrogenului, oxidului de carbon și produselor lor de reacție pe un catalizator pentru sinteza metanolului. Pentru a studia mecanismul sintezei metanolului — subiect mult controversat — autorii au efectuat o serie de experiențe în care un amestec de CO și H_2 a fost adsorbit la 30 sau 200 °C pe un catalizator cu conținut de oxid de zinc și oxid de crom, iar produsele de reacție au fost desorbite și analizate la diferite temperaturi (30, 200 și 400 °C sau 200 și 400 °C). S-a constatat că fracțiunea de CO convertit în metan crește cînd raportul CO adsorbit/H_2 adsorbit descrește și cînd temperaturile de adsorbție și de desorbție sînt mici. Cantități mici de metanol rezultă la temperaturi ridicate, presiuni joase și la un raport CO:H_2 mic. Se consideră că hidrogenul și oxidul de carbon formează un compus intermediar adsorbit, care, cu hidrogenul adsorbit, trece în metan sau metanol. Selectivitatea este determinată de condițiile de desorbție.

Aharoni, C. și Starcr, H., Can. J. Chem., **52**, nr. 24, dec. 1974, p. 4 044—4 049.

Sorbția combinațiilor polare pe sitele moleculare de tip A și X substituite cu K^+ Pentru studiul comportării la adsorbție a diferitelor hidrocarburi au fost alese sitele moleculare, Zeosorb 4 A și Zeosorb 13 X, în care ionul de sodiu a fost schimbat în proporție definită cu ioni de potasiu sau ioni de potasiu și calciu. În cazul adsorbției din fază gazoasă a apei, acetonei și eterului etilic, capacitatea de adsorbție scade continuu odată cu creșterea gradului de înlocuire a Na prin K. În mod surprinzător, în cazul metanolului, capacitatea de adsorbție crește odată cu creșterea gradului de înlocuire. La un grad de înlocuire cu potasiu de 30% apare un maxim de absorbție, iar la 62%, un minim, ale căror niveluri depind de natura sorbatului. Ele corespund unui anume aranjament al ionilor de potasiu în scheletul zeolitului. Studiile au demonstrat că odată cu creșterea temperaturii crește și capacitatea de adsorbție a sorbentului față de combinațiile cu sulf (lichide).

Wolf, Fr., Junge, J. și Pilchowski, K., Z. Chem. **15**, nr. 2, febr. 1975, p. 75—76.

Viteza, scăderea de presiune și conversia la reacții neechimoleculare. În practica industrială se folosesc materii prime de concentrații mari, astfel încît la studiul reactoarelor se pot ivi probleme, ca: neechimolecularitatea multor reacții în fază gazoasă, și deci influența reciprocă a cîmpului de concentrație și a celui de curgere; descrierea procesului de difuziune a mai multor componente.
Cu ajutorul unor reacții-model de ordinul unu au fost studiate influența variației numărului de moli asupra scăderii de presiune și conversiei, precum și procesul de difuziune ternar într-un reactor tubular, cu curgere continuă. În cazul reacțiilor chimice care se produc cu creșterea numărului de moli din amestecul de gaze, curgerea este accelerată, deci presiunea devine mai mică și conversia scade. Scăderea numărului de moli cauzează o încetinire în cîmpul de curgere; deci, scăderea de presiune devine mai mică, iar conversia, mai mare. Masele molare și concentrația unui gaz inert existent în reactor influențează conversia.

Zekâi, K. T., Chem. Tech. (Berlin), **27**, nr. 1, ian. 1975, p. 9—12.

Analiza termodinamică a căilor de formare a sulfurii de carbon în procesul de conversie a bioxidului de sulf cu metan. Teoretic, reacția SO_2 cu CH_4 are loc conform ecuației $3CH_4 + 4SO_2 = 2CS_2 + CO_2 + 6H_2O$, la 1000 K, avînd $\Delta H^\circ = -45{,}71$ cal, $\Delta G^\circ = 68{,}72$ cal, lg $K_a = 15{,}03$. În practică, însă, procesul de conversie nu depășește un randament de 70%, în raport cu SO_2, avînd loc formarea H_2S, S și COS, metanul fiind oxidat în mare parte pînă la CO. S-a cercetat experimental termodinamica procesului și s-au dedus ecuațiile care descriu desfășurarea reală a acestuia. S-a stabilit că, în întregul domeniu al temperaturilor de reacție, un rol decisiv îl au radicalii CS, absorbiți pe suprafața catalizatorului.

Kușnir, S. V. și Cirik, M. N., J. Prikl. Him., **48**, nr. 2, febr. 1975 p. 309—313.

Cataliza prin transfer de fază în sinteza organică. Substituția nucleofilă bimoleculară se desfășoară cu viteză accelerată dacă reactivii nucleofili anionici se află într-o stare de solvatare limitată, respectiv slab asociată cu cationul. Dezvoltarea sistemelor bifazice apoase-organice cu catalizatori de transfer de fază constituie o alternativă eficace pentru dizolvanții aprotici dipolari și polieterii macrociclici. Catalizatorul transferă anionul din faza apoasă în faza organică, unde are loc reacția, și transportă anionul, aflat inițial în faza gazoasă, în faza apoasă. Reacția se desfășoară potrivit unui mecanism bimolecular S_{N2} în faza organică și nu pe suprafața-limită sau în faza apoasă, în condiții micelare.

Montanari, F., Chim. Ind. (Milano), **57**, nr. 1, ian. 1975, p. 17—24.

Modificarea structurii porilor în sistemul-model de catalizatori de vanadiu pentru oxidarea bioxidului de sulf. Problema unor eventuale interacțiuni între componentele active ale unui catalizator de vanadiu pentru oxidarea bioxidului de sulf are însemnătate teoretică și practică, întrucît asemenea interacțiuni pot duce la accelerarea transformării de fază a suportului de catalizator și la o modificare a structurii porilor catalizatorului.
Autorii au studiat modificarea structurii porilor în dependență de raportul K/V dintr-un catalizator V_2O_2—K_2SO_4—SiO_2 și de compoziția atmosferei de gaze. S-a lucrat timp de 60 h, la 500 și 700 °C, în aer și în atmosfera gazului convertit. Din măsurătorile suprafeței specifice și ale repartiției porilor s-au dedus două procese concomitente: umplerea porilor cu topitură și sinterizarea suportului de catalizator. Procesul de sinterizare este ireversibil și depinde atît de raportul K/V, cît și de atmosfera de gaze.

Putanov, P. S., Jovanović, N. N., Smiljanić, D. Dj. și Djukanović, B. Lj., Chem. Tech. (Berlin), **27**, nr. 1, ian. 1975, p. 36—38.

Influența umidității și a fluorurii de bor asupra activității catalitice a Al_2O_3—BF_3 Alumina anhidră, saturată cu trifluorură de bor (Al_2O_3 — BF_3), constituie un catalizator deosebit de activ pentru procesele de alchilare a hidrocarburilor aromatice cu olefine. S-a cercetat influența umidității și a prezenței BF_3 libere asupra activității catalitice a sistemului Al_2O_3—BF_3. S-a stabilit că prezența apei duce la scăderea activității catalitice, influența nefavorabilă a apei fiind mai intensă în cazul unui conținut mai redus de BF_3 în catalizator. Fenomenul se explică prin formarea unor compuși de tipul $BF_3 \cdot H_2O$ și $BF_3 \cdot 2H_2O$. În prezența unui exces de BF_3 (sau a introducerii permanente de BF_3 în sistem), dezactivarea datorită umidității se reduce sau se poate elimina total.

Kozorezov, I. I., J. Prikl. Him., **48**, nr. 2, febr. 1975, p. 290—293.

Studiul catalizatorilor ferocianici utilizați în sinteza amoniacului. S-a determinat activitatea catalitică a catalizatorilor ferocianici, depuși pe diferite materiale-suport (cărbune activ, silicagel, azotură de aluminiu poroasă), în reacția de sinteză a amoniacului la presiune atmosferică. Catalizatorii s-au preparat prin tratarea materialelor-suport cu o soluție concentrată de $KH_3[Fe(CN)_6]$, urmată de îndepărtarea soluției sub un vid de 10^{-2} torr și de uscare a catalizatorului în prezență de azot lichid. Cele mai bune rezultate s-au obținut pe suport de cărbune activ. Din punctul de vedere al stabilității termice, rezultate optime se obțin pe suport de azotură de aluminiu.

Tovbin, M. V., Harcenko, F. V., Iațimirski, V. K., Bogatova, N. F., Veliceanskaia, L. A. și Jidkova, T. G., Ukr. Him. J., **41**, nr. 1, ian. 1975, p. 22—25.

INGINERIE CHIMICĂ

Conținutul relativ de gaz în straturi de bule. Reacțiile gaz/lichid și procesele de schimb de materie gaz/lichid (absorbție, desorbție) sînt frecvente în industrie, aparatura necesară avînd o pondere mare, în ceea ce privește cheltuielile de achiziționare și de funcționare, în economicitatea procesului total. Pentru calcularea vitezelor de transfer de masă, necesare dimensionării straturilor de bule trebuie să se țină seamă de conținutul relativ de gaz în lichid, interfața specifică dintre faze și coeficientul de transfer spre faza lichidă.
În articol se prezintă o corelație între conținutul relativ de gaz, raportul dintre diametrul stratului de bule și înălțimea lichidului, indicele Froude și un parametru al lichidului. Această corelație a fost aplicată la măsurători efectuate de autori și la date luate din literatură.

Gestrich, W. și Rähse, W., Chem.-Ing.-Tech., **47**, nr. 1, ian. 1975, p. 8—13.

Sisteme de spălare praf-lichid-gaz. Studiu de proiectare. Formularea unor ecuații pentru proiectarea unui spălător necesită luarea în considerare a componentelor care sînt în soluție în curentul de gaz din interior, precum și a componentelor care apar ca praf insolubil în acest curent. Fiecare tip de component poate fi solubil în lichidul spălător, și atunci părăsește camera de spălare în soluție, în echilibru cu același component în fază gazoasă, sau poate fi insolubil în lichidul spălător, și atunci părăsește camera în suspensie în lichidul spălător. Sînt discutate diferite situații și sînt stabilite calcule pentru sisteme de trei faze cu componente care nu acționează între ele.

Alonso, J. R. F., Processing, febr. 1975, p. 41.

Evaporarea fluidizată. III. După ce în două articole anterioare (același număr de revistă) s-au prezentat rezultatele și concluziile unui studiu bibliografic asupra procesului de evaporare a unor soluții, suspensii și paste, se analizează propunerea unui proiect tehnologic de evaporator (granular) fluidizat cu un sistem special de alimentare. Se dă schema și se descrie evaporatorul, precum și parametrii tehnologici ceruți (cu calculele respective).

Boizan, M. Y. și Flores, T., Revista Technológica, **12**, nr. 5, sept.-oct. 1974, 35—46.

Procedee pentru reducerea umidității în precipitatele de la filtrare. Se prezintă diferitele procedee, aplicate la scară industrială, care permit o reducere mai mult sau mai puțin avansată a gradului de umiditate a turtelor filtrate. Printre cele mai răspîndite metode de reducere a umidității din turte se numără: filtrarea sub vid, cu sau fără iradiere concomitentă cu raze infraroșii; stoarcerea turtelor prin comprimare; utilizarea unor noi tipuri constructive (filtre cu membrană, filtre cu bandă ș.a.).

Wieczorek, J., Przem. Chem., **54**, nr. 1, ian. 1975, p. 19—23.

Alegerea mărimilor obiectiv în dimensionarea optimă, economică, a reactoarelor chimice. Drept criterii pentru dimensionarea optimă a reactoarelor pot servi rata de recuperare a investiției și durata de amortizare. Ca urmare, este necesar să fie definite domeniile de valabilitate în care „optimul tehnic" este echivalent cu „optimul economic". În acest scop, au fost comparate soluțiile optime rezultate din maximizarea parametrilor economici și cele rezultate din extremizarea parametrilor tehnologici, exemplificate pentru o instalație de cataliză eterogenă în fază gazoasă.

Hinger, K. J. și Blenke, H., Chem.-Ing.-Tech., **47**, nr. 3, febr. 1975, p. 79—85.

Procedee clasice și moderne de reglare a coloanelor de distilare. Folosind modele matematice ale coloanei de distilare, cu ajutorul unui calculator electronic pot fi calculate mărimile de măsurare și de reglaj, schemele de conexiuni și parametrii aparatelor de reglare. Calitatea reglării poate fi antecalculată prin simularea cazurilor previzibile de dereglare. Printr-un calcul de similitudine adecvat, sistemul permite reproducerea unor sisteme matematice paralele de substituție, din care se deduc prescripțiile pentru influențarea în sensul dorit a funcționării coloanei de distilare. În acest mod pot fi determinate prin calcul diferite scheme de reglare multiple, clasice și modale. Foarte avantajoase se dovedesc schemele modale, deosebit de insensibile la erori de măsurare și la alte influențe perturbatoase. Toate schemele pot fi executate cu aparatură pneumatică uzuală.

Heckle, M., Seid, B. și Gilles, W., Chem.-Ing.-Tech. **47**, nr. 5, mart. 1975, p. 183—187.

CHIMIE ANORGANICĂ

Fluorurarea unei hidroxiapatite de calciu nesoichiometrice. Un studiu în infraroșu. Structura și proprietățile hidroxiapatitelor de calciu nestoichiometrice nefiind perfect cunoscute, autorii au căutat să lămurească această problemă impregnînd hidroxiapatite deficitare în calciu cu soluții diluate de NaF, la temperatura camerei. Înainte și după fluorurare s-a determinat raportul Ca:P. Faptul că în urma fluorurării s-a constatat o pierdere în ioni PO_4^{3-} se atribuie existenței unor goluri de OH^- umplute cu ioni F^-; concomitent, rezultă ioni PO_4^{3-}, în cantitate echivalentă. Cercetări în infraroșu au confirmat schimbul OH^-/F^-, precum și formarea unor legături de hidrogen O—H . . . F, care se intensifică cu activarea termică.

Amberg, C. H., Luk, H. C. și Wagstaff, K. P., Can. J. Chem., **52**, nr. 24, dec. 1974, p. 4001—4006.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procedeul electrochimic de obținere a monoclorurii de cupru. Monoclorura de cupru, produs cu numeroase utilizări (acumulatoare speciale pentru radiotehnică, absorbant pentru gaze, catalizator ș.a.), se obține în prezent printr-un procedeu destul de costisitor, bazat pe reducerea Cu^{2+} la Cu^+, în mediu acid, cu cupru electrolitic. Autorii au elaborat o nouă tehnologie, bazată pe reacția electrochimică $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$. Condițiile optime de lucru sînt: electrolit care conține 0,5 M $CuSO_4$ + 1 M H_2SO_4 + + 3 M KCl sau 1 M $CuCl_2$ + 2 M HCl; densitatea de curent catodică 2,8—3 A/dm²; temperatura 55°C; electrozi din grafit. Folosind electrolitul pe bază de HCl se ating randamente de curent de 98—100%, iar clorul degajat din proces poate fi valorificat în alte procese.

Cernobaev, I. P. și Kasatkina, L. A., J. Prikl. Him., **48**, nr. 2, febr. 1975, p. 345—349.

Procedeul Konox de îndepărtare a H_2S din gaze. În Japonia a fost pus la punct un procedeu de separare a hidrogenului sulfurat din gaze, bazat pe o modificare a procedeului cu oxid de fier, care comportă absorbția H_2S într-un oxidant puternic și regenerarea reactivului prin suflare cu aer. Se formează particule de sulf elementar, cu dimensiuni între 1 și 4 μ. Reacțiile sînt descrise prin ecuațiile:

$$4Na_2Fe^{VI}O_4 + 6H_2S \rightarrow 4NaFe^{III}O_2 + 4NaOH + 4H_2O + 6S \quad (1)$$

$$4NaFe^{III}O_2 + 4NaOH + 3O_2 \rightarrow 4NaFe^{VI}O_4 + 2H_2O \quad (2)$$

Randamentul de reținere a H_2S variază de la 98,1%, în cazul unui conținut de 2 400 p.p.m. H_2S, la 99,8%, în cazul unui conținut de 550 p.p.m. H_2S în gaze. Procesul se realizează în turnuri cu o înălțime de 5 m și diametrul de 2,3 m pentru turnul de absorbție și de 3,1 m pentru turnul de regenerare. Debitul de soluție este de 63 m³/h, la un debit de gaze de 9000 N m³/h. Consumul de soluție proaspătă este de 0,1 kg/kg H_2S, la un conținut de 4,54 g H_2S/N m³. Consumul de energie este de 0,63 kWh/kg H_2S.

Kasai, T., Hydrocarbon Processing 54, nr. 2, febr. 1975, p. 93—95.

CHIMIE ORGANICĂ

Alchilarea toluenului cu ajutorul propenei la presiune atmosferică. S-a cercetat desfășurarea reacției de alchilare a toluenului cu ajutorul propenei, în următoarele condiții: presiune atmosferică; catalizator — clorură de aluminiu anhidră; temperaturi cuprinse între 25 și 91°C; raporturi molare toluen: propenă cuprinse între 2,4:1 și 3,5:1; raporturi molare toluen: catalizator cuprinse între 75:1 și 275:1. S-a stabilit că, în limitele parametrilor variați, produsele de reacție sînt *o*-, *m*- și *p*-cumeni. Temperaturile de lucru mai ridicate favorizează izomerizarea *m*-cumenului în direcția formării *o*-cumenului și *p*-cumenului.

Tatarska, J. și Czarny, Z., Przem. Chem., **52**, nr. 1, ian. 1975, p. 34—37.

Sinteza și proprietățile complecșilor bogați în electroni formați de nichel cu azometine mono- și bifuncționale. Interesante proprietăți catalitice au fost identificate la 1,2,N,N'-tetrafeniletilendiimin-nichel și substanțele înrudite, în care atomului central de nichel i se poate atribui formal starea de oxidare zero. Compușii obținuți se caracterizează printr-o surprinzătoare stabilitate termică și chimică, care poate fi explicată prin puternicul efect „π-back-donation" și prin condițiile sterice. Stabilitatea combinațiilor complexe obținute, care conțin „liganzi diiminici înjumătățiți", au fost verificate prin reacții de substituție. Complecșii obținuți sînt sensibili la aer, dar reacționează lent cu apa, descompunîndu-se. Ei sînt solubili în tetrahidrofuran, benzen și toluen, dar nu se dizolvă în eter etilic.

Dirk, W., Z. Chem., **15**, nr. 2, febr. 1975, p. 72—73.

Reactivitatea fotochimică a unor benzoiltiofene. Din studiul spectrelor de absorbție în ultraviolet și al spectrelor de emisie de fosforescență a (1)-2-(metilbenzoil) —, (2)-2-benzoil-3-metil-, (3)-2benzoil-4-metil- și (4)-2-benzoil-5-metiltiofenelor și a diagramelor de energie parțială construite, a rezultat că în fiecare caz tripletul inferior corespunde stării π,π* a grupei cromofore 2-tienoil. În cazul primelor două substanțe s-au observat reacții de fotocicloadiție a izobutenei la grupa carbonilică. Din datele privind formarea oxetanilor, termic instabili, și a propenelor obținute din (1) și (2) se ajunge la termeni generali, care pot servi la prezicerea reactivității fotochimice.

Arnold, D. R. și Clarke, B. M., Can. J. Chem., **53**, nr. 1, ian. 1975, p. 1—11.

COLORANȚI

Coloranți azoici de dispersie cu fluor. S-a sintetizat o serie de noi azoamine și coloranți azoici conținînd ioni de fluor în catena substituentului. Se dau formulele coloranților de dispersie sintetizați, se indică rețetele de preparare a acestora și se dau date experimentale privitoare la stabilitatea la lumină, săpunuri, detergenți. Compușii sintetizați prezintă interes practic.

Gandelsman, L. Z., Mostoslavskaia, E. I. și Iagupolski, L. M., Ukr. Him. J., **41**, nr. 1, ian. 1975, p. 61—66.

ANTIDĂUNĂTORI

Utilizarea 2,6-diclorbenzonitrilului (diclorbenil) ca materie primă pentru sinteza unor ierbicide pe bază de acid benzoic. În urma supunerii diclorbenilului la diferite reacții chimice, s-au obținut amida, esterul și acidul liber 2,6-diclor-3-nitrobenzoic. S-a cercetat activitatea acestor compuși, utilizînd drept reactivi nucleofili pentru substituirea clorului metoxidul și etoxidul de sodiu, precum și anilina și derivații acesteia. S-a stabilit că tipul reacției de mono- sau de disubstituire depinde de natura derivatului acidului 2,6-diclor-3-benzoic și de condițiile de efectuare a reacției. S-a realizat transformarea diclorbenilului în acid 3,6-diclor-3-nitrobenzoic, cu proprietăți ierbicide puternice; de asemenea s-a obținut un amestec de acizi izomeri cu acțiune ierbicidă pronunțată.

Romanowski, J., Wituch-Zapolowska, T. și Eckstein, Z., Przem. Chem., **54**, nr. 1, ian. 1975, p. 26—31.

Rolul și importanța DDT-ului. Se analizează importanța DDT-ului [2,2-bis(*p*-clorfenil)-1,1,1-tricloretanului], expunîndu-se teoretic acțiunea fiziologică a DDT-ului și a derivaților acestuia. Se prezintă problemele actuale care se pun pe plan mondial în legătură cu utilizarea DDT-ului și cu protecția mediului înconjurător.

Karminski, W. și Olszanowski, A., Przem. Chem., **54**, nr. 1, ian. 1975, p. 13—15.

MEDICAMENTE

Derivați de 1-alchil-2-nitroimidazol-5-il. I. A fost preparată o serie de derivați prin condensarea 1-metil- și 1-etilnitroimidazol-5-carboxaldehide. La alegerea substituenților s-a urmărit obținerea unor proprietăți fizico-chimice cît mai variate (de exemplu solubilitatea în apă), sau a unor compuși care pot fi comparați cu alte aldehide nitroheterociclice, menționate în literatură.
Sînt date metodele de sinteză, caracteristicile celor aproape 30 de compuși sintetizați și activitatea lor antimicrobiană.

Cavalleri B., Volpe, G. și Pallanza, R., Arzneim.-Forsch. (Drug. Res.) **25**, nr. 2, febr. 1975, p. 148—152.

Comportarea în reacții a celulozelor și carboximetilcelulozelor față de medicamente cationice. III. Comportarea la punerea în libertate a cationilor de tetradecilpiridiniu din complecși de carboximetilceluloze. A fost studiată comportarea complecșilor de carboximetilceluloze în reacțiile de punere în libertate a unor medicamente cationice din complecși de carboximetilceluloze. S-a ținut seamă de mărimea particulelor de precipitat, precum și de conținutul de electrolit, *p*H-ul mediului și influența acestora asupra cineticii de cedare. Se conchide că punerea în libertate a medicamentului din complecși de carboximetilceluloze depinde de modul de legare și este favorizată de prezența electrolitului, ionilor de hidrogen și cationilor cu tendință mai accentuată de a forma legături. Cinetica este în funcție de schimbul ionic, de echilibrul de disociere a grupelor carboxilice și de punerea în libertate a moleculelor legate hidrofob.

Lippold, B. C., Mansel, L. și Ullmann, E., Pharm. Ind., **37**, nr. 2, febr. 1975, p. 100—103.

Cercetări cu privire la capsule din gelatină tare. II. Măsurători de comportare higroscopică la o creștere continuă a umidității. Pentru cercetarea comportării higroscopice a unor capsule din gelatină tare, la o creștere continuă a valorii umidității relative, au fost urmărite modificările de greutate și de rezistența mecanică a capsulelor, efectuîndu-se totodată măsurători de căldură de adsorbție. S-a observat că asemenea capsule se comportă diferențiat în funcție de tratamentul prealabil și de adaosul din masa în care au fost introduse. Se consideră că, inițial, gelatina se găsește sub formă de sol, dar că la o umiditate relativă mare, de 70%, acest tip trece în tipul gel. Adaosuri de TiO_2 favorizează trecerea. Sînt discutate rolul pigmentului și modul de reținere a apei.

List, P. H. și Schenk, G. D., Pharm. Ind., **37**, nr. 2, febr. 1975, p. 91—96.

PETROCHIMIE

Modificări de structură în industria petrochimică. Articolul dă o privire de ansamblu asupra modificărilor survenite în Europa în ultimii ani cu privire la valoarea și posibilitatea de a avea la dispoziție materii prime pentru industria petrochimică, prin produse petrochimice înțelegîndu-se olefine, compuși aromatici și chimicalele care se pot obține din aceștia. Sînt discutate fluctuațiile care s-au observat la prețul petrolului brut și al produselor petroliere, necesarul unor produse de bază; diferite aspecte tehnice care s-ar putea ivi la alegerea și aplicarea unor procedee pentru obținerea unor produse intermediare petrochimice, probleme de materii prime alternative etc. De asemenea, sînt menționate planurile OPEC pentru dezvoltarea petrochimiei.

Stern, H. W., Erdöl Kohle, Erdgas. Petrochemie, **28**, nr. 1, ian. 1975, p. 11—19.

Izopropanol prin hidratarea directă a propenei cu apă. Izopropanolul s-a obţinut pînă recent exclusiv din propenă prin aşa-numitul procedeu cu acid sulfuric. Cerinţele crescînde ale pieţii au condus, însă, la punerea la punct a unor procedee mai avantajoase de obţinere a izopropanolului. Dintre acestea s-a impus procedeul de hidratare directă a propenei cu apă, elaborat de societatea germană Texaco AG, în anii 1965—1972, prin avantajele de reducere a coroziunii, precum şi a cheltuielilor de energie.

Hidratarea propenei se efectuează în fază lichidă, cu cataliză eterogenă prin cationiţi, la 130—160°C şi 80—100 atm. Se face descrierea procesului şi a condiţiilor de lucru: temperatura de reacţie, presiunea, solubilizarea propenei, conversia propenei, concentraţia propenei, activitatea şi viaţa catalizatorului, granulaţia catalizatorului şi repartiţia lichidului în reactor. De asemenea, se dau indicaţii economice pentru o producţie de 100 000 t izopropanol/an, bazată pe o propenă de 92%.

Neier, W. şi Wöllner, J., Erdöl. Kohle. Erdgas. Petrochemie, **28**, nr. 1, ian. 1975, p. 19—24.

Sinteza olefinoxizilor şi, în special, a propenoxidului. Olefinoxizii (oxiranii) se pot obţine prin oxidarea olefinelor după procedeele: oxidare anodică; oxidare catalitică cu oxigen, în fază gazoasă; oxidare catalitică sau necatalitică cu oxigen în fază lichidă; oxidare cu peroxizi în fază lichidă.

Pe exemplul propenoxidului, în special, au fost analizate aceste procedee. Oxidarea propenei cu acizi în faza gazoasă cu catalizator de argint nu este selectivă. Epoxidarea propenei cu acid para-acetic dă o bună conversie (95% greut.) şi o bună selectivitate (80,4%). Ea este o reacţie de ordinul unu. Epoxidarea catalitică cu hidroperoxid de etilbenzen sau de *terţ*-butil este o reacţie ionică de ordinul unu în raport cu hidroperoxidul. Metalele cu acţiune catalitică asupra epoxidării descompun hidroperoxizii cu viteză mărită.

Din considerente tehnico-economice comparative rezultă că pentru fabricarea propenoxidului cel mai convenabil procedeu este epoxidarea propenei cu hidroperoxid de *terţ*-butil.

Mistrik, R. J., Chem. Tech. (Berlin), **27**, nr. 1, ian. 1975, p. 23—29

LACURI ŞI VOPSELE

Aderenţa şi neaderenţa straturilor protectoare organice. După o scurtă introducere teoretică, sînt analizaţi diferiţi factori care influenţează aderenţa straturilor organice protectoare pe diferite materiale metalice. Coeficientul de difuziune este o caracteristică esenţială pentru durata aderenţei. Se indică o metodă pentru alegerea unui produs adaptat unui mediu agresiv şi care permite totodată determinarea duratei aderenţei stratului protector respectiv.

Menges, G. şi Stoll, F., Farbe Lack. **81**, nr. 3, mart. 1975, p. 204—209.

CHIMIE ANALITICĂ

O nouă metodă de determinare a aciloinelor. Aciloinele, R—CH(OH)—CO—R, sînt produse ale condensării benzoice, catalizate de ioni CN^-, sau ale condensării aciloinice ale esterilor complecşi, în prezenţă de metoxid de sodiu. Ele apar în procesele de biosinteză în drojdii, sub acţiunea vitaminei B_1 sau a sărurilor de tiozoliu asupra aldehidelor. Se propune o nouă metodă colorimetrică de determinare a aciloinelor, bazată pe formarea unui complex albastru cu molibdatul de amoniu, în soluţii slab acide. Coloraţia este stabilă în timp şi permite dozarea aciloinelor în intervalul concentraţiilor cuprinse între $2 \cdot 10^{-5}$ şi $16 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Iasnikov, A. A. şi Babiceva, A. F., Ukr. Him. J., **41**, nr. 1, ian. 1975, p. 58—60.

Determinarea conţinutului de α-nitrozo-ß-fenol. A fost elaborată o nouă metodă de dozare a α-nitrozo-ß-fenolului, produs intermediar în industria coloranţilor. Metoda se bazează pe reacţia:

$$ArNO + C_6H_5NHNH_2 \rightarrow A_2N^{\cdot} + C_6H_6 + H_2O + N_2$$

Azotul pus în libertate se determină volumetric, într-un aparat de laborator simplu (se dă schema) şi apoi se calculează cantitatea de α-nitrozo-ß-naftol corespunzătoare.

Franc, J. şi Hajkova, M., Chem. Prûmysl, **25**, nr. 1, ian. 1975, p. 26—27.

Analiza în serie a fosfatidelor vegetale (lecitine). Pentru stabilirea calităţii fosfatidelor din plante („lecitine") trebuie determinate: insolubilele în acetonă, insolubilele în benzen, conţinutul de apă, indicele de aciditate, indicele de peroxid şi culoarea. Pentru scurtarea duratei analizei, autorii propun pregătirea unei singure soluţii de fosfatide în benzen, din care se iau părţi adecvate pentru diferitele determinări. (Se indică metoda de lucru). Singura determinare care necesită o cîntărire aparte este stabilirea insolubilelor în acetonă, pentru care se propune folosirea unei acetone pure (p.a.) şi nu saturată cu fosfatide.

Heller, H. şi Ziegelitz, R., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **101**, nr. 3, febr. 1975, p. 67—68.

Influenţa volumului probei asupra erorii medii în analiza granulometrică. Ca urmare a variaţiilor stohastice nu pot fi evitate erorile în preluarea probelor, chiar şi în cazul unui amestec întîmplător ideal. Determinarea erorii de analiză nu a fost posibilă pînă acum decît în cazul probelor cu un număr constant de particule. În schimb, se putea deduce varianta distribuţiei sumelor Q_0. Avînd în vedere importanţa practică a luării probelor cu volum sau greutate constantă, au fost stabilite metode pentru calculul variantei în analiza granulometrică cu distribuţii discrete şi distribuţie continuă.

Sommer, K., Chem.-Ing.-Tech., **47**, nr. 3, febr. 1975, p. 95—96.

Determinarea simultană de cianuri şi sulfuri printr-o metodă polarografică cu curent direct, rapidă. Cianura şi sulfura interferează între ele astfel încît nu pot fi determinate simultan cu tehnicile analitice obişnuite. Autorul propune o metodă polarografică cu curent direct, rapidă, care prezintă avantajul că extinde domeniul de concentrare în sulfură astfel încît sulfura şi cianura pot fi determinate simultan. *p*H-ul optim al electrolitului este 9—10 (la valori mai mari, unda de hidroxid anodică interferează cu unda de cianură). Limitele de detectare sînt: pentru cianură $5 \cdot 10^{-6}$M, iar pentru sulfură $4 \cdot 10^{-6}$M. Cu durate mici de picurare (0,16s) sînt permise concentraţii în cianură de $5 \cdot 10^{-2}$M şi de sulfură, de $5 \cdot 10^{-3}$M. Iodurile şi tiosulfaţii interferează la determinarea cianurilor. Deşi polarografia cu curent direct, rapidă, nu este atît de sensibilă ca alte tehnici puse la punct pentru analize de sulfuri, respectiv cianuri, ea prezintă interes prin faptul că înlătură separarea pe cale chimică a celor două componente, procedură laborioasă, care poate introduce erori.

Canterford, D. R., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 1, ian. 1975, p. 88—92.

Aplicarea analizei factoriale în cercetarea mecanismelor de retenţie mixtă în cromatografia gaz-lichid. Aplicînd tehnica matematică a analizei factoriale la studiul mecanismului de reţinere în cromatografia gaz-lichid a unor dizolvaţi simpli, pe o fază apoasă de electrolit —$(CH_3CH_2)_4NBr$ 1,46 molal, rezultă că pentru alcani este suficient un singur factor pentru a cuprinde factorul-spaţiu şi a reproduce toate rezultatele în limitele erorii experimentale. Pentru dizolvaţii polari sau nesaturaţi sînt necesari doi factori, pentru a se asigura reproductivitatea rezultatelor în limitele erorii experimentale. Factorii abstracţi se identifică cu parametrii semnificativi din punctul de vedere fizic al absorbţiei pe interfaţa gaz-lichid şi al repartiţiei în masă gaz-lichid. Analiza factorială permite calculul constantelor de distribuţie a sistemelor, oferind o alternativă valabilă analizei de regresie liniară.

Weiner, P. H., Liao, H. L. şi Karger, B. L., Anal. Chem. (London) **46**, nr. 14, dec. 1974, p. 2 162—2 190.

Determinarea spectrofotometrică a acizilor carboxilici prin formarea acizilor hidroxamici cu diciclohexilcarbodiimidă. După metoda propusă pentru determinare, acidul carboxilic, în amestec cu o soluţie de perclorat de hidroxilamină, este tratat cu diciclohexilcarbodiimide (DDC), în soluţie de etanol anhidru sau de apă, la 50 sau 60°C. După răcire la temperatura camerei, se adaugă o soluţie de perclorat feric pentru formarea hidroxamatului feric, care apoi este studiat spectrofotometric. Absorbanţa este măsurată la 525 nm.

S-a urmărit influenţa diferiţilor factori asupra formării acidului hidroxamic (concentraţia în DDC, durata de reacţie, *p*H-ul) etc.

Kasai, Y., Tanimura, T. şi Tamura, Z., Anal. Chem. (London), **47**, nr. 1, 1975, p. 34—37.

Importante bănci de spectrograme şi calculatoare în cercetarea structurii chimice. Odată cu dezvoltarea tehnicii de calcul electronic, colecţiile de spectre moleculare devin un instrument deosebit de preţios în cercetarea structurii chimice. Băncile de spectre deschid noi posibilităţi în identificarea unor substanţe cunoscute şi ale căror spectre se încadrează în anumite criterii formulate de cercetător. Pe de altă parte, pot fi identificate substanţe cu structură asemănătoare, ceea ce oferă posibilitatea determinării unor fragmente de structură. Programele pentru calculul formulelor brute posibile corespunzătoare maselor molare determinate prin spectroscopia moleculară de mare rezoluţie sau pentru închegarea formulelor structurale din fragmentele de structură identificate permit orientarea analizei de structură a substanţelor necunoscute.

Kopting, V. A., Z. Chem., **15**, nr. 2, febr. 1975, p. 41—47.

POLUARE. APE REZIDUALE

Utilizarea tratamentelor electrice în procesele tehnologice de purificare a apelor reziduale. Se analizează procedeele electrice de purificare a apelor reziduale, bazate pe electroforeză, coagulare de polarizaţie şi heterocoagulare. Se prezintă schema unei instalaţii-pilot de electropurificare a apelor reziduale, cu o capacitate de 5 m^3/h. Pe baza datelor prezentate, se descrie mecanismul procesului de purificare electrică şi se arată avantajele procedeului.

Kornilov, V. M., Lavrov, I. S., Smirnov, O. V. şi Iaroslaviski, Z. I., J. Prikl. Him., **48**, nr. 2, febr. 1975, p. 357—361.

Îndepărtarea SO_2 din gazele reziduale. Articolul se referă la un proces vechi, restudiat, îmbunătăţit şi aplicat industrial cu rezultate surprinzătoare. Captarea SO_2 din gaze reziduale se face prin absorbţie, cu ajutorul unor soluţii de sulfit-bisulfit de amoniu. Se lucrează la presiuni parţiale de SO_2 mai scăzute decît în trecut şi cu un sistem de regenerare a soluţiilor. Sulfatul de amoniu obţinut este valorificat. Procesul de SO_2 din gazele purificate este sub 50 p.p.m. Se prezintă schema şi se dau date economice privind instalaţii industriale care lucrează după acest procedeu din 1972.

Villa, S., Processing, febr. 1975, p. 37—38.

Procedeu uscat cu oxid de calciu pentru desulfurarea gazelor de ardere. S-a stabilit experimental că SO_2 conţinut în gazele de ardere se combină uşor la temperaturi ridicate cu CaO provenit din descompunerea termică a calcarului sau a dolomitei, cu formare de sulfat de calciu (care conţine şi urme de sulfit de calciu). Au fost cercetate condiţiile optime ale conversiei SO_2 în $CaSO_4$. S-a determinat variaţia randamentului de conversie în funcţie de temperatura de descompunere a carbonaţilor naturali, granulaţia materialului, concentraţia SO_2 în gaze, compoziţia chimică a carbonaţilor. Procedeul se consideră ca fiind de perspectivă, din punctul de vedere al aparaturii fiind indicată aplicarea lui în strat fluidizat.

Hartman, M., Chem. Prümysl. **25**, nr. 1, ian. 1975, p. 14—18.

DIVERSE

Metanol — materie primă de sinteză sau sursă de energie. Problema folosirii metanolului drept sursă de energie a fost mult discutată în ultimii ani, ţinîndu-se cont atît de penuria de produse petrochimice, cît şi de posibilitatea de valorificare a cărbunilor. S-a constatat, însă, că folosirea metanolului drept sursă de energie nu este avantajoasă din punct de vedere economic, mai ales dacă se ţine seamă şi de cheltuielile de transport. Pe bază de date statistice se ajunge la concluzia că metanolul, indiferent dacă este obţinut din petrol sau din cărbune, nu reprezintă importanţă ca agent energetic, în schimb, însă, constituie o însemnată materie primă pentru sinteze chimice.

Schwarzmann, M., Chem. Ing. Tech., **47**, nr. 2, ian. 1975, p. 56—61.

Decizia în investiţii — tehnici de evaluare în perspectivă. Indicatorii folosiţi din ce în ce mai mult în decizia în investiţii definită ca hotărîrea de a transforma o sumă de bani într-un obiectiv industrial cu scopul de a realiza noi efecte economice, sînt: rata de recuperare reescontată a cheltuielilor şi valoarea netă „prezentă" a sumei investite (respectiv, în anul zero al investiţiei). Sub aspect matematic, cei doi indicatori reprezintă două căi diferite de a trata aceeaşi formulă de decontare. Sub aspect fizic, primul indicator redă costul maxim pe care il poate suporta un proiect fără să conducă la pierderi, iar al doilea redă beneficiul net care se va realiza după recuperarea investiţiei şi acoperirea costurilor curente. Analiza lor comparativă permite determinarea capacităţii optime iniţiale a unei instalaţii şi a ritmului ei de extindere, precum şi alegerea alternativei optime între mai multe variante.

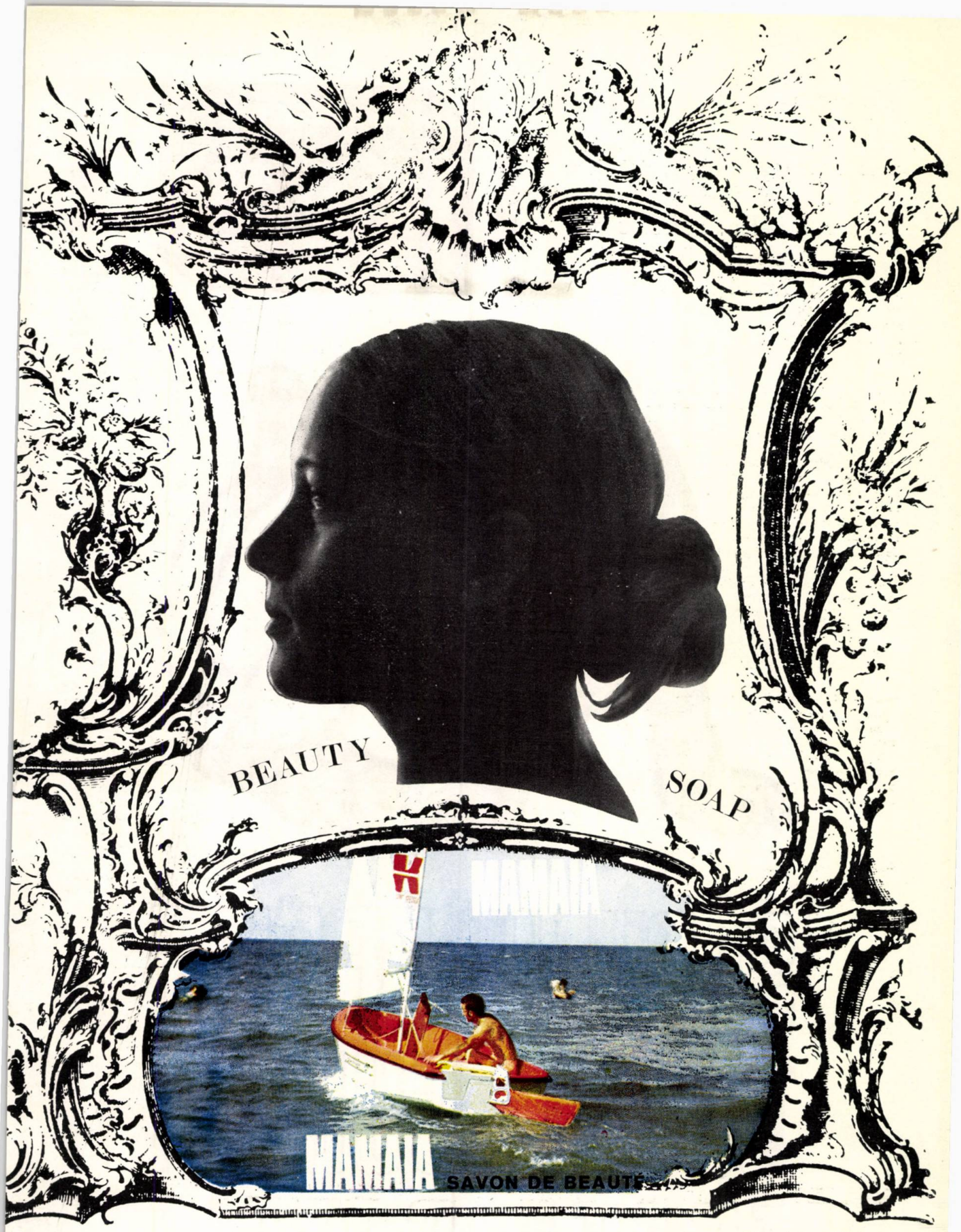
Allen, D. H., Chem. Engr. nr. 293, ian. 1975, p. 42—45.

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
Calea Plevnei 139, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi Administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 41 04 80 sau 23 91 19; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; în vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/5949/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Idex 4 4304



Gold medal at the International competition for cosmetic products—Bratislava'74

"STELA" — Enterprise for Soaps. 54, Sos. Colentina; Telephone: 35.03.66; Telex: 11711 issb r, Bucharest — ROMANIA

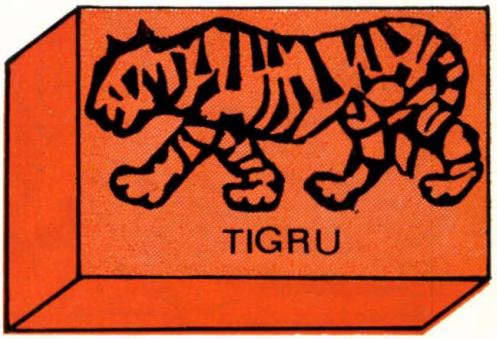
INDUSTRIAL CENTRAL FOR DRUGS, COSMETICS, PAINTS AND VARNISHES

Bucharest, 246, Ion Şulea Bd.

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE,
COSMETICE, COLORANŢI ŞI LACURI

Bucureşti, Bd. Ion Şulea, 246

Intreprinderea de săpun „STELA"
Şos. Colentina, 54
Telefon: 35.03.66
Telex: 11711 issb r
Bucureşti — ROMÂNIA



SĂPUNUL DE RUFE **TIGRU** CURĂŢĂ TOATE PETELE

PLASTIFIANȚI

Ftalat de dibutil
Ftalat de di-2-etil-hexil
Ftalat mixt cu alcooli C7, C8 și C9
Adipat de di-2-etil-hexil
Sebacat de di-2-etil-hexil

Ulei de floarea soarelui epoxidat
Poliadipat de propilenglicol

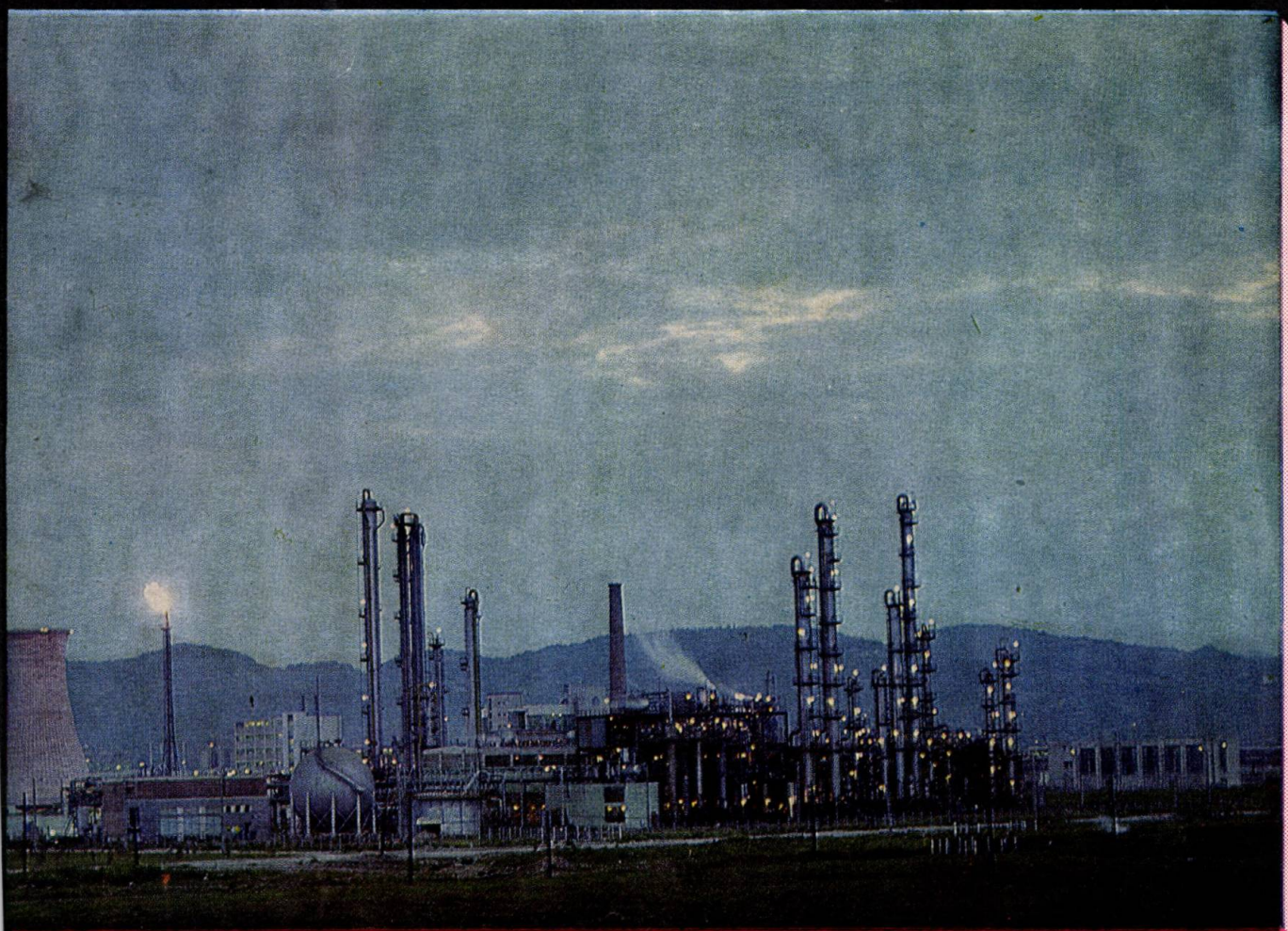
Producător
ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ
SOLVENTUL
Timișoara, Splaiul N. Titulescu, 31
Telefon : 11851 ; Telex : 43259

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
București, Bd. Ion Șulea, 246

INDUSTRIAL CENTRAL FOR INORGANIC PRODUCTS

RÎMNICU VÎLCEA

ROMANIA



The products of the INDUSTRIAL CENTRAL FOR INORGANIC PRODUCTS RÎMNICU VÎLCEA are exported through:

Produces and delivers:

ORGANIC INTERMEDIATES AND SOLVENTS

Perchloroethylene
Carbon tetrachloride
Isobutanol (isobuthyl alcohol)
Octanol (2-ethyl-hexanol)

CERAMIC PRODUCTS

Stoneware tiles
Raschig rings
Recipients and pipes from anti-acid sandstone

PLASTICS

Polyvinyl chloride, powder, OLTVIL® and ROSEVIL®, suspension and emulsion types :
— dry-blend (K-value 60, 64, 67, 70 and 72)
— compact (K-value 60, 64, 68 and 70)

INORGANIC CHEMICALS

Solid caustic soda, ammoniacal and electrolytic, superior and first qualities (98 and 96%)
Caustic soda solution (40, 45 and 50%)
Soda ash, light and heavy, extra and superior (99 and 98%)
Sodium dichromate
Sodium bicarbonate, pharmaceutical and food grade
Aluminium chloride, anhydrous
Aluminium sulphate
Calcium carbide
Lime chloride
Ferric chloride, aqueous solution
Silicagel, microporous
Chlorine, liquid (99,7%)
Hydrochloric acid, first and second quality (32 and 31%)
Magnesium carbonate, light
Magnesium oxide
Zinc oxide
Soften sulphate
Fungicide powder sulphate
Barium hydroxide
Barium chloride
Barium polysulphide
Barium carbonate
Barium sulphate
Barium nitrate

CHIMIMPORTEXPORT—Foreign Trade State Company BUCHAREST—ROMANIA
10, Republicii Bvd., P.O.B. 525; Telephone: 16.06.36; Telex: 011184 and 011185
Cables: CHIMIMPORTEXPORT — Bucharest

Intreprinderea de detergenți Timișoara

Calea Buziașului nr. 3—5; Telefon: 35365; Telex: 013281

°BIOTIM°BIOTIM°BIOTIM°BI

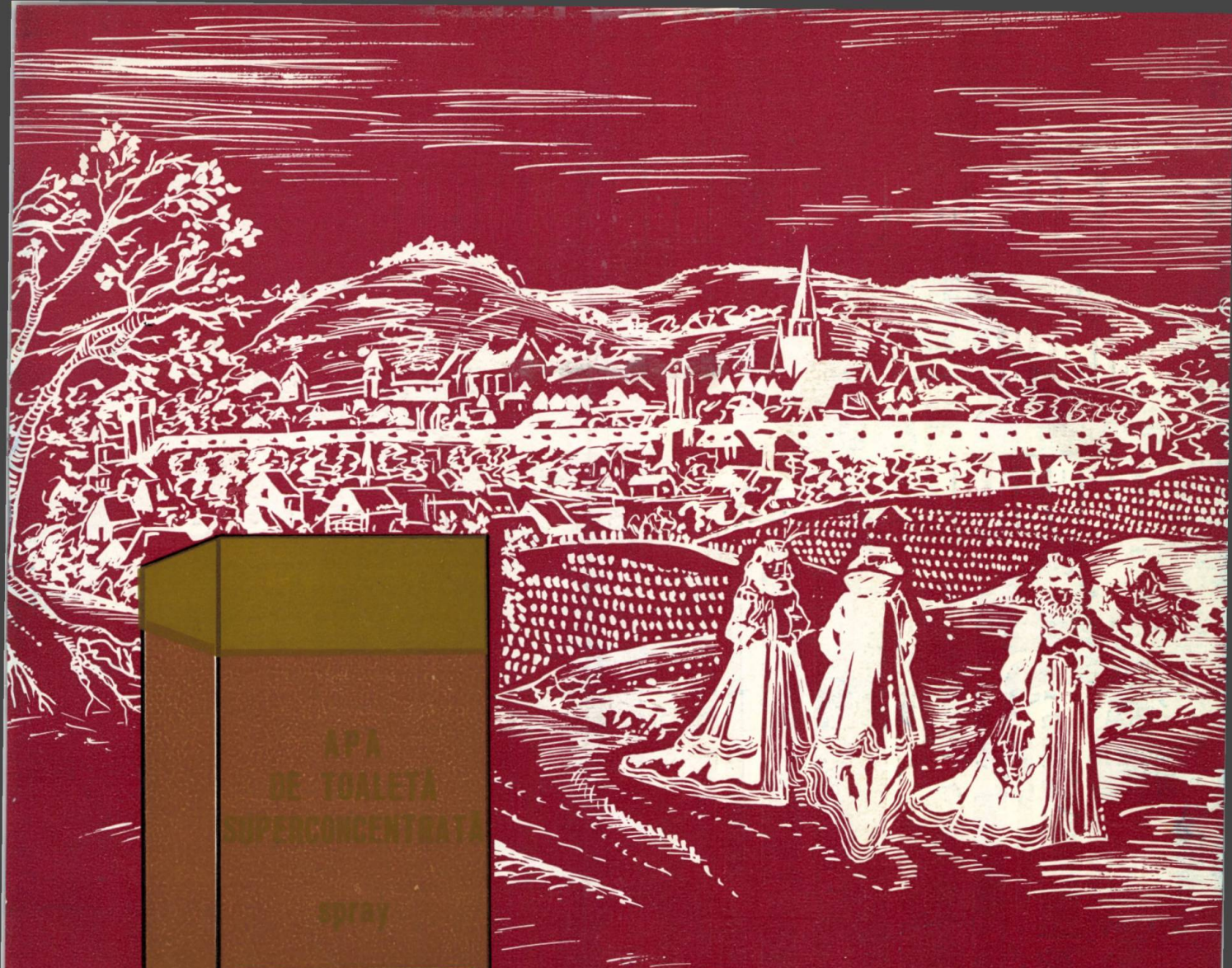
NOU

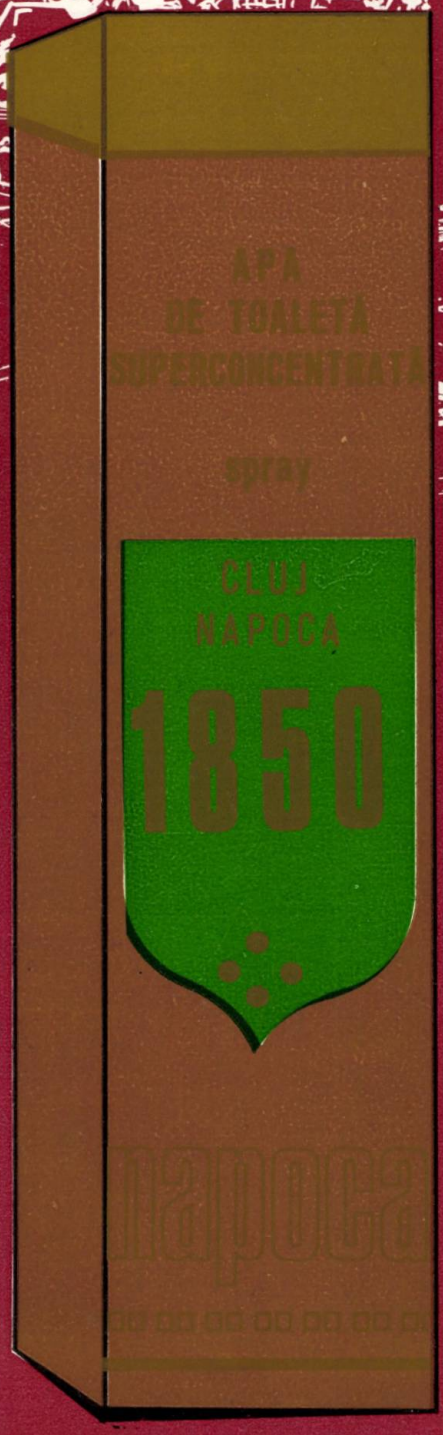
BIOTIM

Detergent cu enzime pentru înmuiere și prespălare

BIOTIM

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI
București
Bd. Ion Șulea, 246





UN MESAJ MODERN
DIN EPOCA TRECUTĂ

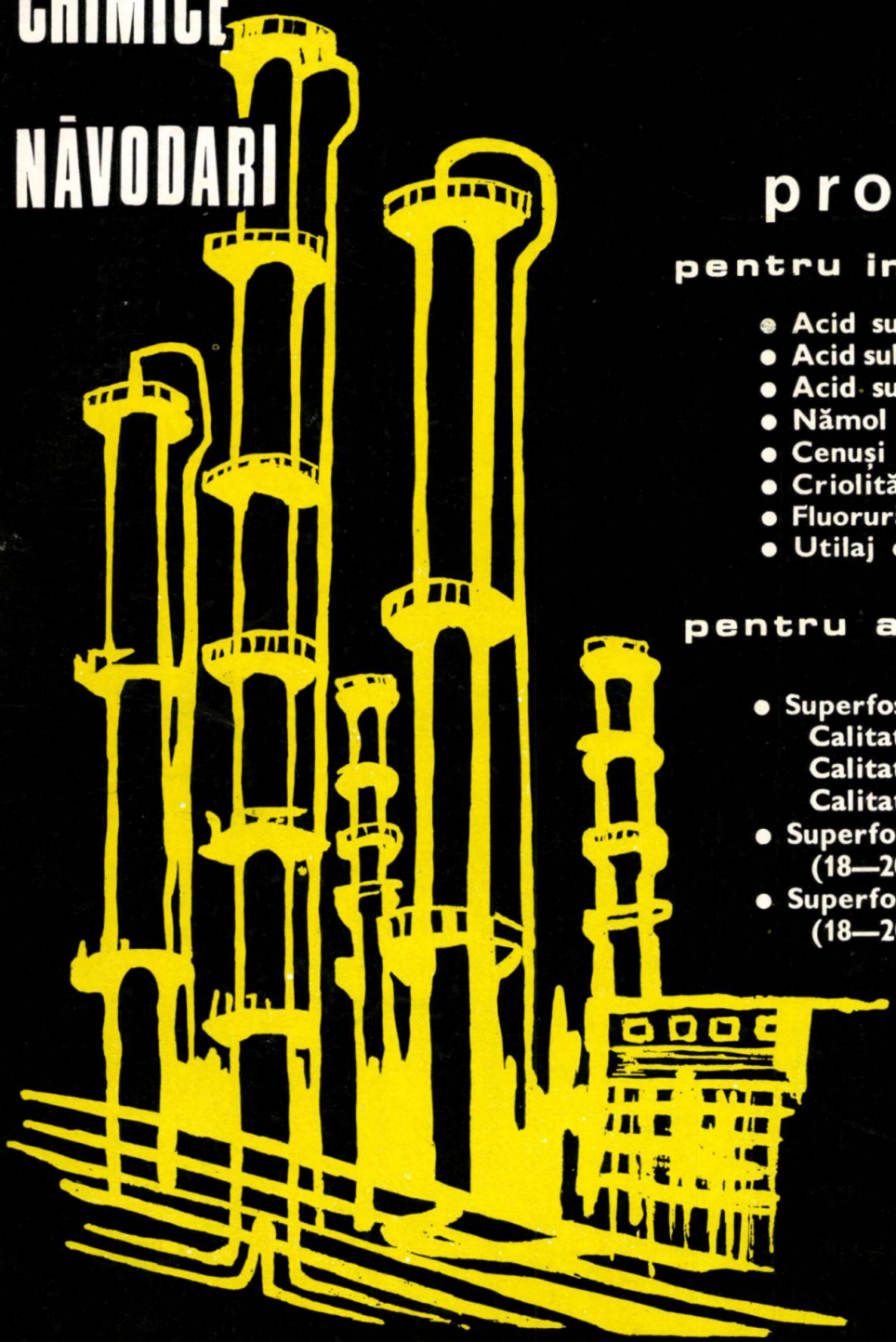
Miros plăcut, discret, persistent
datorită conţinutului bogat
în uleiuri eterice naturale

Întreprinderea de produse cosmetice
„FARMEC" Cluj-Napoca
str. Henri Barbusse nr. 16
Telefon: 25872; Telex: 31310

farmec

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE,
COSMETICE, COLORANŢI ŞI LACURI
Bucureşti, Bd. Ion Şulea, 246

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE NĂVODARI



produce

pentru industrie

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuși de pirită (cu 52% Fe)
- Criolită
- Fluorură de aluminiu tehnică
- Utilaj chimic

pentru agricultură

- Superfosfat concentrat granulat
  Calitatea I (45% P_2O_5)
  Calitatea II (40% P_2O_5)
  Calitatea III (38% P_2O_5)
- Superfosfat simplu pulbere (18—20% P_2O_5)
- Superfosfat simplu granulat (18—20% P_2O_5)

C I Ch
NAVODARI

CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—CRAIOVA

INDUSTRIAL CENTRAL FOR CHEMICAL FERTILIZERS

PRODUCES AND DELIVERS

COMPRESSED AND CONDENSED GAS

- liquid and compressed oxygen
- liquid and compressed nitrogen
- liquid carbon dioxide
- liquid sulphur dioxide
- argon

ACIDS

nitric acid, technical synthetic acetic acid, sulphonic benzene acid, hexasilicofluoric acid, zootechnical nicotinic acid, vitriolic acid, vitriol oil, battery oil, sulpho-nitric acids

BASES

liquid ammonia, ammonia solution 25%

SALTS

technical ammonium nitrate, sodium nitrate — technical and food grade, technical sodium nitrite, zinc nitrate, ammonium bicarbonate — technical and food grade, lean materials, diammonium phosphate, disodic phosphate, monopotassium phosphate, trisodium phosphate, potassium and sodium pyrosulphites; ammonium, sodium and hydrazine sulphates ; sodium sulphite ; aluminium fluoride, sodium silicofluoride, sodium hexametaphosphate ; neutral sodium pyrophosphate ; degreasing and phosphating salt ; superphosphate for the food industry

PLASTICS AND SYNTHETIC RESINS

aminoplast ; celluloid, bakelite, fenocord ; fenoplast C ; fugolag, novolac, polyvinyl acetate, plastified and non plastified assortments, polyvinyl alcohol ; resol ; phenol-formaldehyde adhesives ; urea-formaldehyde adhesives ; furan resins and hardeners, phenol resins ; plastified phenol-formaldehyde resin ; highly acid and highly basic ion exchangers, slightly acid ion exchangers.

MINERAL FERTILIZERS

ammonium nitrate ; calcium ammonium nitrate ; complex liquid fertilizers ; dressed fertilizers, organo-mineral fertilizers, complex granulated fertilizers, calcium ammonium nitrate, ordinary and concentrated superphosphate ; urea

PIGMENTS

ultramarine blue, zinc oxide

PRODUCTS FOR THE ORGANIC SYNTHESIS INDUSTRY

vinyl acetate monomer, acetic and formic aldehyde, aniline, benzene nitrocompounds : metadinitrobenzene, mono nitroethylenebenzene, nitrobenzene ; toluene nitrocompounds : o-nitrotoluene, p-nitrotoluene, dinitrotoluene ; α-nitronaphthalene ; nitrocellulose ; nitroglycerine ; hexamethylenetetramine, hydrazine hydrate, phenol

PRODUCTS FOR THE PHARMACEUTIC INDUSTRY

pharmaceutical nicotinic acid, isonicotinic acid, alpha-picolin, methyl-ethyl-pyridine, paraldehyde, technical urea.

CATALYSTS

for ammonia synthesis, carbon oxide conversion, methan conversion, gas desulphurization, sulphur dioxide oxidation, vinyl acetate synthesis, crotonaldehyde hydrogenation, petroleum products hydrofining, hydrodesulphurization of petroleum distilates, ethylene oxidation.

VARIOUS PRODUCTS

phosphatic emulsifiers for molten cheese ; impermeabilizing agents and quick « calora » cement hardeners, thermorigid pressed articles, nitrox 14 — insecticide, sodium hydroxy methan sulphinate — textile aid ; blasting powders.

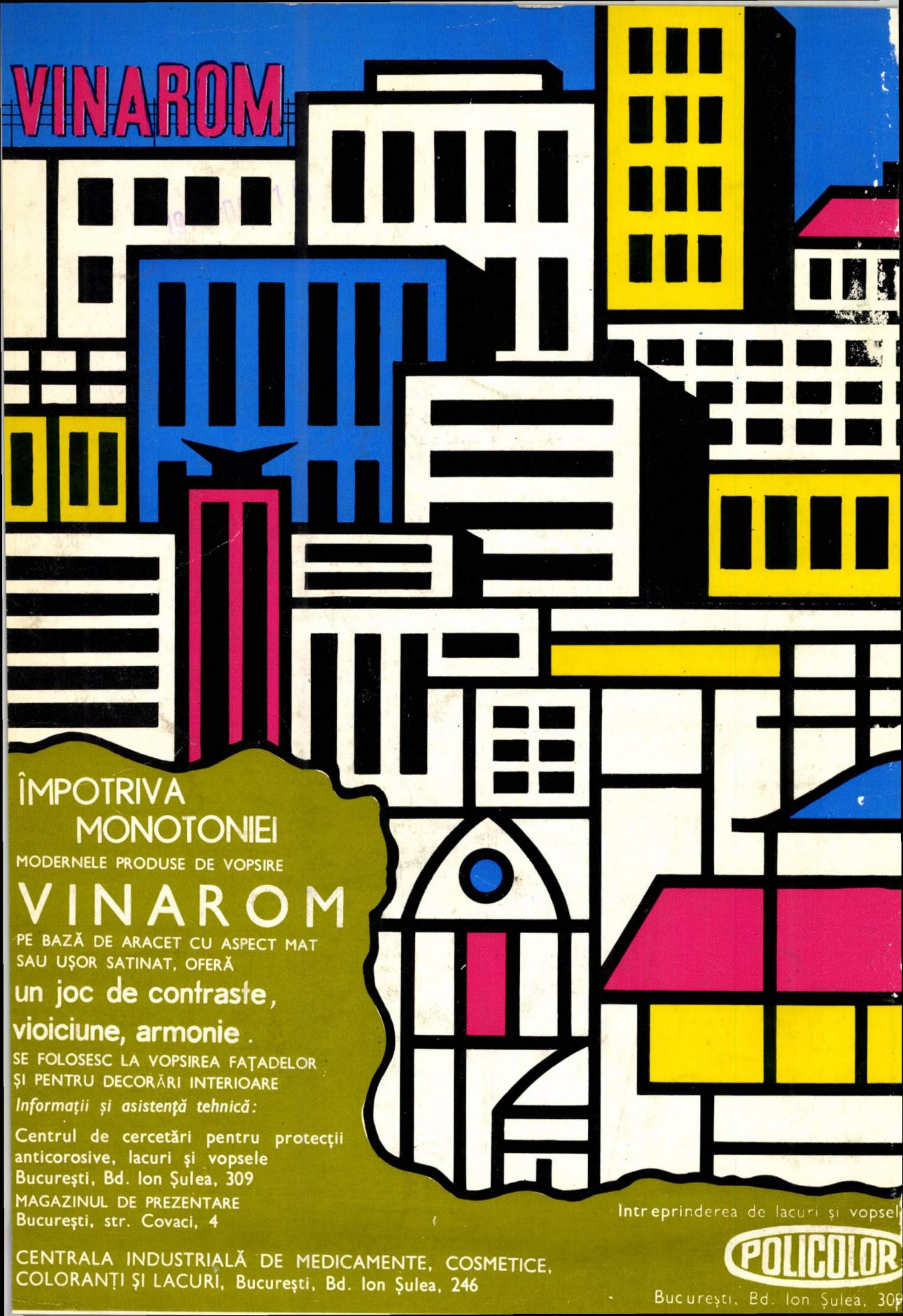
ORGANIC SOLVENTS

butyl and methyle acetates; synthesis methanol; technical synthesis *n* — butanol

PHOTOSENSITIVE MATERIALS

photo paper

The products are exported by
DANUBIANA
Splaiul Independenței, 202
Telephone : 495010 ; 495060
Telex : 0111748 ; 0111489



ÎMPOTRIVA
MONOTONIEI

MODERNELE PRODUSE DE VOPSIRE

VINAROM

PE BAZĂ DE ARACET CU ASPECT MAT SAU UȘOR SATINAT, OFERĂ

un joc de contraste, vioiciune, armonie.

SE FOLOSESC LA VOPSIREA FAȚADELOR ȘI PENTRU DECORĂRI INTERIOARE

Informații și asistență tehnică:

Centrul de cercetări pentru protecții anticorosive, lacuri și vopsele
București, Bd. Ion Șulea, 309

MAGAZINUL DE PREZENTARE
București, str. Covaci, 4

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANȚI ȘI LACURI, București, Bd. Ion Șulea, 246

Intreprinderea de lacuri și vopsele

POLICOLOR

București, Bd. Ion Șulea, 309